

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.72'831 + 536.42

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ZrO_2-FeO

© 2006 г. С. В. Бешта*, Е. В. Крушинов*, В. И. Альмяшев**, С. А. Витоль*,
Л. П. Мезенцева**, Ю. Б. Петров***, Д. Б. Лопух***, В. Б. Хабенский*,
М. Баррачин****, З. Хеллманн*****, В. В. Гусаров**

*ФГУП “Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова”, Сосновый Бор

**Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

***Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”, Санкт-Петербург

****Институт радиационной защиты и ядерной безопасности (IRSN), Париж, Франция

*****Фраматом (FRAMATOME ANP), Эрланген, Германия

Поступила в редакцию 15.03.2005 г.

Представлены результаты исследования системы ZrO_2-FeO в инертной атмосфере. Уточнено положение эвтектической точки, которая соответствует температуре $1332 \pm 5^\circ C$ и концентрации $10.3 \pm \pm 0.6$ мол. % ZrO_2 . Определены пределы растворимости оксида железа в диоксиде циркония в широком температурном интервале с учетом полиморфизма ZrO_2 . Построена фазовая диаграмма системы.

Оксиды железа и циркония – важные компоненты многих неорганических материалов. Интерес к системам, содержащим диоксид циркония, обусловлен высокой огнеупорностью, прочностью, трещиностойкостью, химической инертностью, суперионной проводимостью по кислороду и другими важными характеристиками материалов на его основе [1]. Кроме того, ZrO_2 и FeO являются базовыми компонентами систем, представляющих значительный интерес для анализа процессов взаимодействия огнеупоров с металлургическими шлаками [2], расплава активной зоны ядерного реактора с материалами корпуса реактора [3, 4] и устройства локализации расплава активной зоны ядерного реактора при тяжелых авариях на АЭС [5, 6]. В этом аспекте данные о системе ZrO_2-FeO крайне важны для прогноза фазовых и химических изменений в широком диапазоне температур в указанных многокомпонентных системах.

Изучение фазовых равновесий в системе ZrO_2-FeO требует преодоления ряда методических трудностей, и поэтому система до сих пор мало изучена. Прежде всего построение диаграммы ZrO_2-FeO осложняется полиморфизмом и тугоплавкостью ZrO_2 . При различных температурах и нормальном давлении в системе существуют три структурных модификации диоксида циркония – моноклинная ($m-ZrO_2$), тетрагональная ($t-ZrO_2$) и кубическая ($c-ZrO_2$) [1, 7]. Температуры полиморфных превращений $m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$ и $t-ZrO_2 \rightarrow c-ZrO_2$ составляют 1172 и $2347^\circ C$, соответственно, а температура плавления – $2710^\circ C$ [8]. Кроме того, зависимость фазового состояния и состава железосодержащих фаз от парциального давления

кислорода [8–14] (рис. 1) также в значительной степени осложняет изучение фазовых равновесий в рассматриваемой системе.

Анализ данных [15] показывает, что к настоящему времени известна только одна работа, в которой изучалась диаграмма состояния системы ZrO_2-FeO . Система исследовалась авторами [16] при относительно невысоких значениях температуры – до $1800^\circ C$. В системе определена эвтектическая точка, соответствующая 1.8 мол. % ZrO_2 и температуре $1330 \pm 15^\circ C$, область твердых растворов на основе ZrO_2 в пределах 6.7 мол. % FeO при температуре $1450^\circ C$ и 5 мол. % FeO при температуре $1800^\circ C$, а также было проведено рентгеноструктурное исследование этих твердых растворов и определены параметры элементарной ячейки твердых растворов на основе ZrO_2 [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для приготовления образцов служили ZrO_2 квалификации “ч.” с содержанием основного вещества >99.3 мас. %; FeO квалификации “ч.” с содержанием основного вещества 68.4 мас. % (примесь Fe_2O_3 – 29.6 мас. %; Fe – 0.5 мас. %); и Fe квалификации “ОСЧ” с содержанием основного вещества >99.9 мас. %.

Образцы для исследования системы ZrO_2-FeO изготавливали методом индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ) на установках “Расплав 2” и “Расплав 3” [17–19] в токе аргона. Для кристаллизации оксида железа со структурой вюститита ($Fe_{1-x}O$) определенного состава, наиболее близкого к стехиометрии FeO , в качестве геттера использовали металлическое железо (рис. 1) в ко-

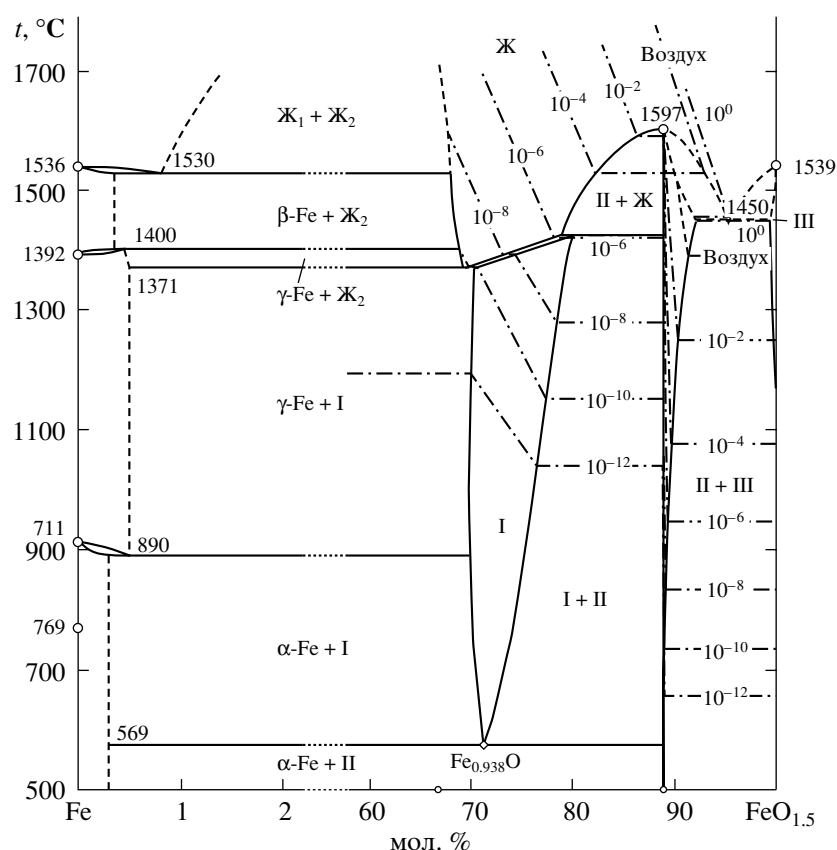


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe–Fe₂O₃ (построена как объединение данных работ [8–13]). I – фаза со структурой вюстита; II – фаза со структурой магнетита; III – фаза со структурой гематита; Ж₁ – жидкость со стороны металлического железа; Ж₂ – жидкость со стороны FeO; пунктир – изобары кислорода.

личестве 1 мас. % сверх общей массы образца. Следует отметить, что такое количество железа в системе практически не влияет на температуру ликвидуса в системе ZrO₂–FeO в связи с малой растворимостью в оксидном расплаве (рис. 1).

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в CoK_α-излучении.

Химический состав образцов определяли спектрофотометрическим и газовольнометрическим методами [20–22] и методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (**РСФА**) с использованием спектрометра СПАРК 1-М.

Микроструктуру, элементный состав образцов и состав отдельных фаз определяли методами сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) и энергодисперсионного микроанализа (**МРСА**) на сканирующих электронных микроскопах SamScan MV2300 или АВТ-55, оснащенных микрозондовыми приставками Oxford Link. Погрешность определения содержания элементов данным методом варьирует в зависи-

мости от атомного номера элемента и в среднем составляет ±0.3 мас. %.

Термические превращения в системе изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) с использованием термоанализатора STA 429 фирмы NETZSCH. Значения температур соответствующих термических эффектов фиксировали по началу пиков на кривых ДСК, определенному методом пересечения касательных к ветвям базовой кривой и кривой термоэффекта. При исследовании методом ДСК использовали корундовые тигли, масса образцов составляла около 30 мг, скорость нагревания – 10°C/мин, исследования проводили в инертной атмосфере (аргон или гелий). Кроме того, определение температур солидуса (T_{sol}) и ликвидуса (T_{liq}) осуществляли методом визуально-политермического анализа (**ВПА**) с использованием оригинальных установок и методик – ВПА методом плавки в холодном тигле (ИПХТ, рис. 2а) [18] и микропечи Галахова [23] (рис. 2б).

Измерение температуры ликвидуса методом ВПА ИПХТ проводили путем измерения температуры поверхности ванны расплава в момент по-

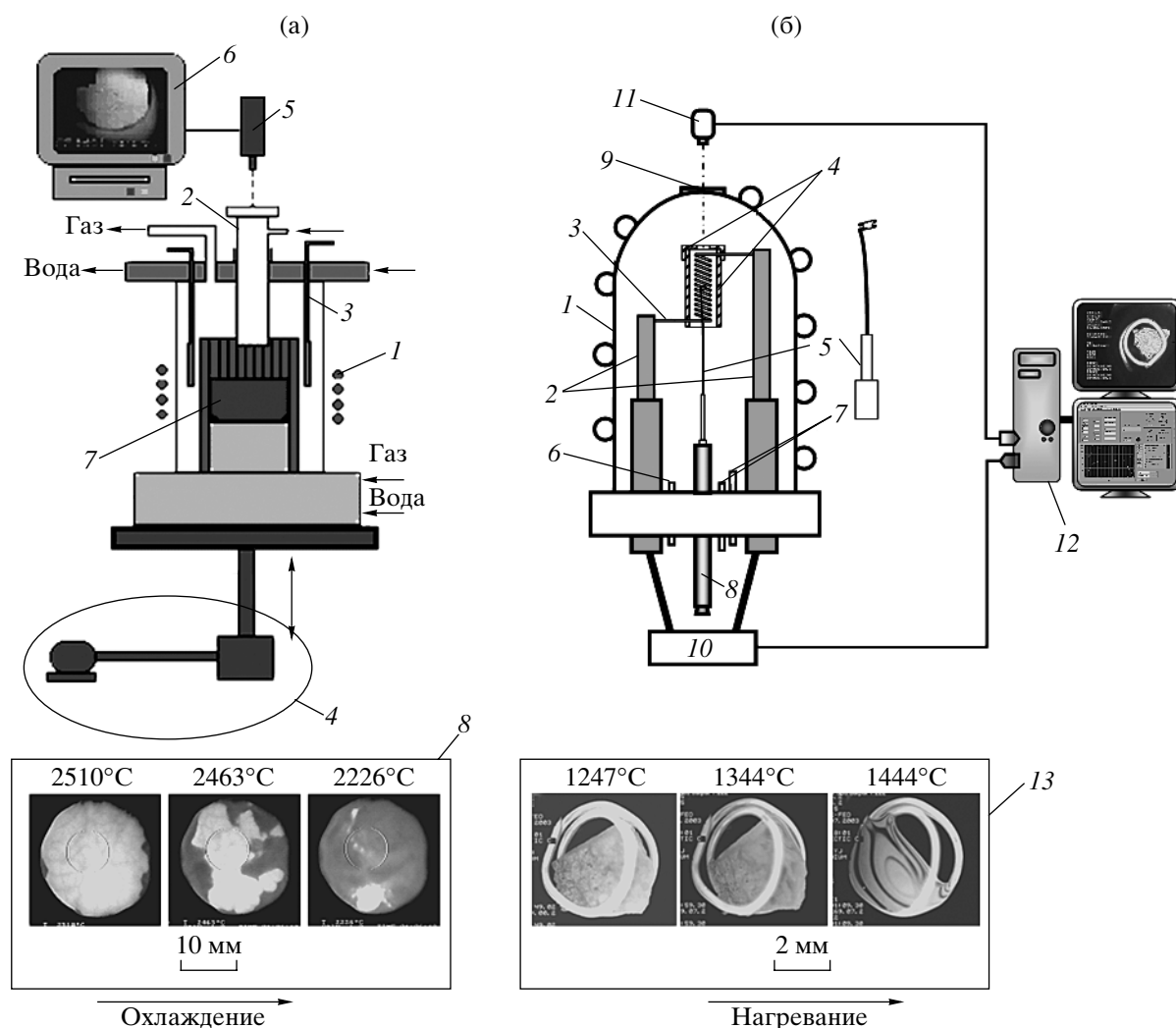


Рис. 2. Схемы установок визуально-политермического анализа: а – установка ИПХТ “Расплав 3”. 1 – индуктор; 2 – шахта пирометра; 3 – перемещаемый водоохлаждаемый электромагнитный экран; 4 – привод вертикального перемещения тигля; 5 – пирометр, совмещенный с видеокамерой; 6 – система контроля и регистрации; 7 – расплав; 8 – вид области визуирования поверхности ванны расплава при охлаждении. б – микропечь Галахова. 1 – водоохлаждаемый вакуумный корпус; 2 – стальные электроды; 3 – вольфрамовая нагревательная спираль; 4 – молибденовые защитные экраны; 5 – держатель образца (иридиевый или молибденовый); 6 – система откачки; 7 – система напуска газа; 8 – устройство для закалки образцов; 9 – кварцевое окно; 10 – управляемые источники питания; 11 – видеокамера; 12 – система наблюдения и уравнивания; 13 – вид образца в держателе при нагревании.

явления в поле визирования пирометра спектрального отношения RAYTEK MR1-SC твердой фазы (рис. 2а, 8 – средний кадр). Погрешность измерения температуры ликвидуса данным методом, как правило, не превышает 50–75°C [24].

Для проведения ВПА в микропечи Галахова отбирали фрагменты слитка, приготовленного методом ИПХТ, массой 7–8 мг, которые закреплялись между витками спирали держателя, помещенного в изотермической зоне микропечи (рис. 2б). Рабочая область измерения температуры в микропечи лежит в интервале 900–2500°C. Погрешность измерения температуры составляет около ±30°C [23]. Измерения проводили в инертной атмосфере

(для низкотемпературной области – гелий квалификации “ос. ч.” при общем давлении в системе 0.25×10^5 Па, для высокотемпературной области – аргон-водородная смесь 96 мол. % Ar – 4 мол. % H₂ при общем давлении в системе 1.25×10^5 Па). Для предотвращения активного взаимодействия образца с держателем в качестве материала держателя использовали иридий. Для повышения точности определения значений температур солидуса и ликвидуса в условиях динамического эксперимента предварительно было проведено исследование влияния скорости нагревания на погрешность при визуальном определении температуры начала плавления образца и окончательно

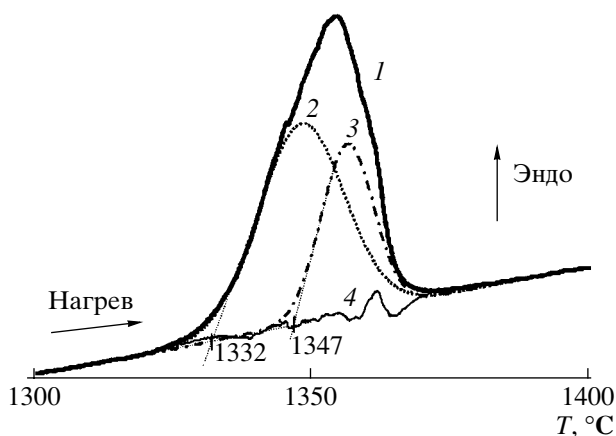


Рис. 3. Кривая ДСК образца системы ZrO_2-FeO , содержащего 10.5 мол. % ZrO_2 (инертная атмосфера). 1 – экспериментальная кривая; 2 и 3 – разложение пика 1; 4 – разность между кривой 1 и суммой кривых 2 и 3.

го его расплавления и выбрана оптимальная скорость вблизи критических точек – $5^\circ C/c$. Процесс плавления образца фиксировали с помощью цифровой видеокамеры и анализировали путем покадрового просмотра изображений. За температуру солидуса принимали температуру начала деградации геометрической формы острых кромок образца при нагревании. За температуру ликвидуса принимали температуру полного растекания образца по поверхности держателя (рис. 2б, 13 – по-

следний кадр). Устройство микропечи Галахова позволяет производить закалку образцов путем сбрасывания их вместе с держателем в холодную зону печи. После закалки образцов проводили определение микроструктуры и элементного состава составляющих их фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав образцов после плавления методом ИПХТ по данным химического анализа, а также по данным МРСА после исследований, проведенных в микропечи Галахова, представлен в табл. 1. В этой же таблице приведены результаты определения температур солидуса и ликвидуса в системе ZrO_2-FeO методами ВПА ИПХТ, ВПА в микропечи Галахова и ДСК.

В связи с тем, что образующийся при нагревании образцов расплав хорошо смачивал все используемые тигельные материалы, взаимодействовал с оксидными материалами, а также вытекал из тигля при образовании большого количества расплава, методом ДСК удалось надежно определить только значение температуры эвтектики. Термограмма образца, содержащего 10.5 ± 0.5 мол. % ZrO_2 , представлена на рис. 3. Анализ данных ДСК показывает, что исследуемый образец имеет состав, близкий к эвтектическому. Вместе с тем возможность представления эндотермического пика в виде двух накладывающихся друг на друга эндотермических эффектов (рис. 3, табл. 1) свидетельствует о некотором от-

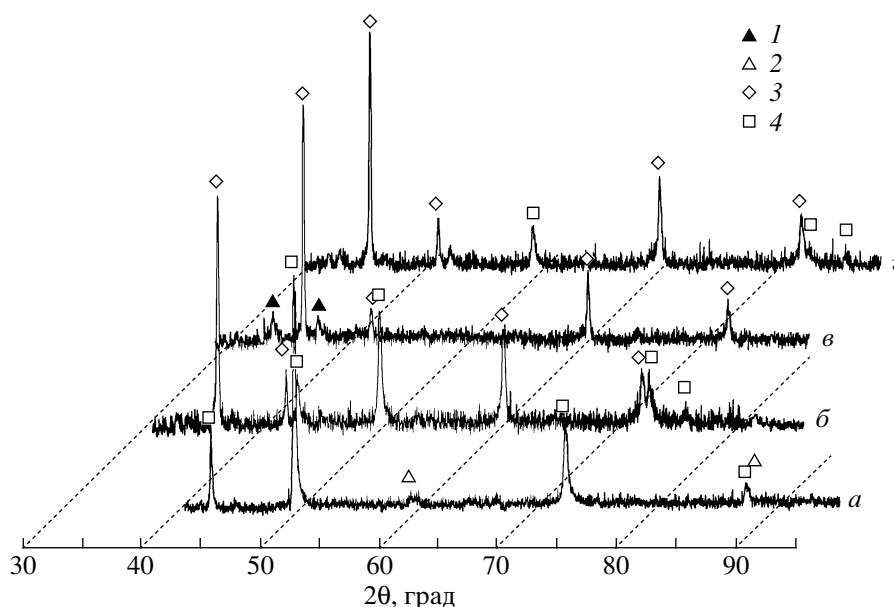


Рис. 4. Рентгенограммы образцов системы ZrO_2-FeO с различным содержанием диоксида циркония: а – 10.3 мол. % ZrO_2 ; б – 33.2 мол. % ZrO_2 , закаленный от $2030^\circ C$; в – твердый раствор FeO в ZrO_2 , закаленный от $2030^\circ C$ (образец отмыт от фазы на основе FeO); г – 58.7 мол. % ZrO_2 , закаленный от $2300^\circ C$; 1 – *m*- ZrO_2 ; 2 – *t*- ZrO_2 ; 3 – *c*- ZrO_2 ; 4 – FeO (вюстит).

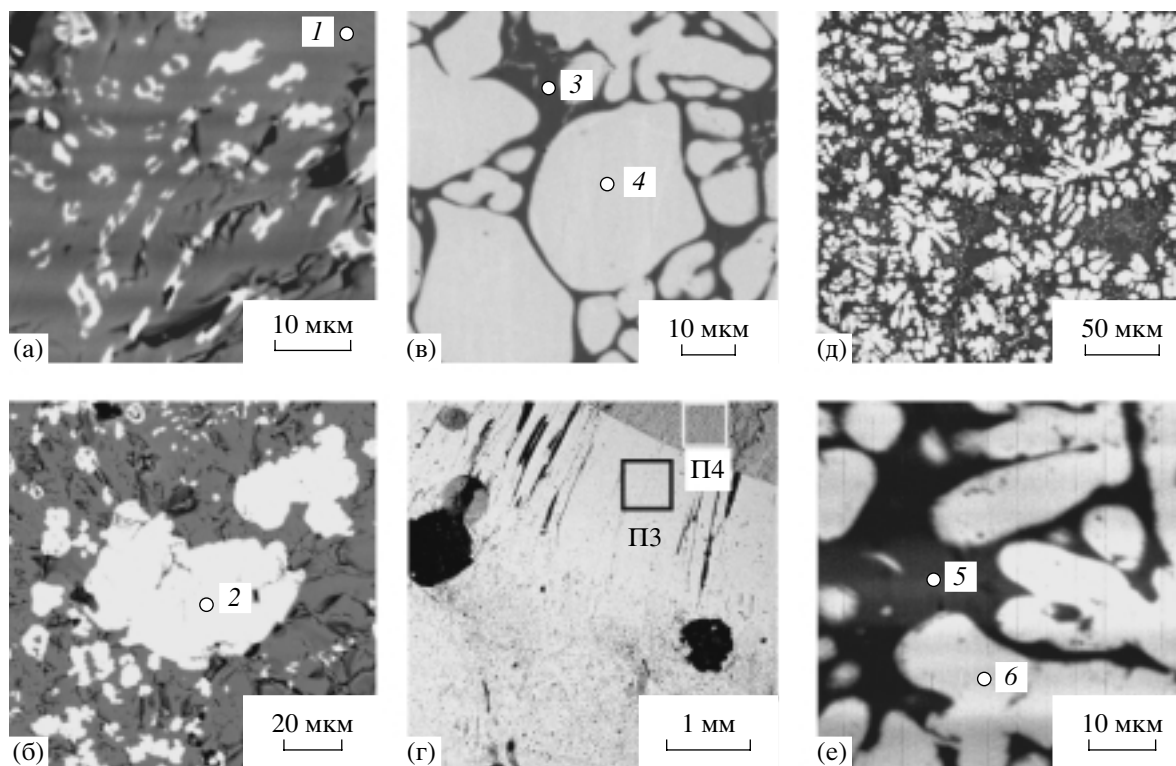


Рис. 5. Микрофотографии закристаллизованных образцов системы ZrO_2-FeO с различным содержанием диоксида циркония: а, б – 10.3 мол. % ZrO_2 ; в – 33.2 мол. % ZrO_2 , закаленный от 2030°C; г – 33.2 мол. % ZrO_2 , полученный методом вытягивания слитка из индуктора; д, е – 58.7 мол. % ZrO_2 , закаленный от 2300°C.

клонении состава образца от эвтектической точки. Различие в значениях температуры солидуса и ликвидуса для данного состава составляет 15°C. Первый из двух наложенных термических эффектов, наблюдаемый при температуре 1332°C, соответствует температуре эвтектики системы. Второй эндотермический эффект, наблюдаемый при 1347°C, связан с отклонением состава от эвтектического.

РФА этого образца показывает, что система в данном случае представляет собой смесь оксида железа со структурой вюстита ($Fe_{1-x}O$) и твердого раствора $t-ZrO_2(FeO)$ (рис. 4а).

Так как образец состава, близкого к эвтектическому, содержит очень мелкие кристаллы фазы на основе диоксида циркония (рис. 5а), определение концентрации оксида железа в них методом МРСА привело бы к большой погрешности в сторону завышения содержания оксида железа в твердом растворе. В связи с этим для более точного определения максимальной концентрации FeO в фазе на основе ZrO_2 методом СЭМ/МРСА были проанализированы те области образца, в которых вследствие твердофазной перекристаллизации при температуре, близкой к эвтектической присутствовали достаточно большие зерна фазы

на основе диоксида циркония (рис. 5б, табл. 2). МРСА таких областей показал, что максимальное содержание оксида железа в твердом растворе на основе ZrO_2 при температуре, практически отве-

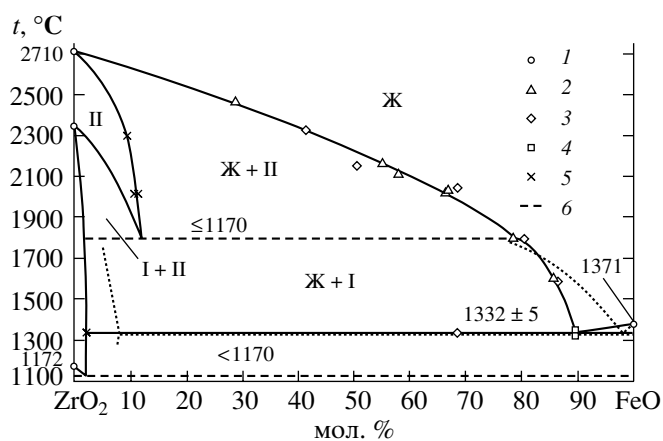


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы ZrO_2-FeO (инертная атмосфера). 1 – справочные данные [8]; 2 – ВПА ИПХТ; 3 – ВПА в микропечи Галахова; 4 – ДСК; 5 – ИПХТ/МРСА; 6 – данные [16]. I – твердый раствор $t-ZrO_2(FeO)$; II – твердый раствор $c-ZrO_2(FeO)$.

Таблица 1. Температуры солидуса и ликвидуса в системе ZrO_2-FeO

Содержание ZrO_2 , мол. %	Температура, °C	
	солидуса	ликвидуса
10.5 ^a	1332 ^b	1347 ^b
13.7 ^a	–	1591 ^г
14.5 ^б		1605 ^д
19.7 ^a		1797 ^г
21.4 ^б		1793 ^д
31.6 ^a		2040 ^г
33.2 ^б	1342 ^г	2030 ^д
33.6 ^б	–	2020 ^д
42.0 ^б		2112 ^д
44.8 ^б		2161 ^д
49.7 ^a		2146 ^г
58.7 ^a		2331 ^г
71.2 ^б		2463 ^д

^a – Данные МРСА; ^б – данные химического анализа; ^в – данные ДСК; ^г – данные ВПА в микропечи Галахова; ^д – данные ВПА ИПХТ.

Таблица 2. Химический состав областей, отмеченных на рис. 5

Содержание ZrO_2 в образце, мол. %	Исследуемая область	Содержание компонентов, мол. %	
		ZrO_2	FeO
10.3	1	–	100
	2	97.8	2.2
	П1	10.3	89.7
	П2	10.2	89.8
33.2	3	–	100
	4	88.3	11.7
	П3	87.1	12.9
	П4	31.6	68.4
58.7	5	–	100
	6	90.5	9.5
	П5	58.4	41.6

чающей температуре солидуса, составляет около 2.2 мол. % FeO (рис. 5б, табл. 2). МРСА фазы на основе оксида железа в этом же образце показал отсутствие растворимости в ней диоксида циркония (рис. 5б, табл. 2).

Фазу, отвечающую твердому раствору на основе диоксида циркония, обнаруживали практически во всех образцах (см., например, рис. 5в). Однако зерна твердого раствора в большинстве закристаллизованных образцов слишком малы

для прецизионного определения их состава методом МРСА. Для более точного определения состава твердого раствора FeO в ZrO_2 проведен дополнительный эксперимент с выращиванием слоя твердого раствора $ZrO_2(FeO)$ методом вытяжки тигля с расплавом из индуктора со скоростью 8–10 мм/час в течение часа при температуре поверхности ванны расплава 2030°C. Для данного эксперимента был использован состав, содержащий 33.2 мол. % ZrO_2 . Толщина слоя, сформированного кристаллизацией твердого раствора $ZrO_2(FeO)$, позволила получить более точные данные о предельной растворимости FeO в ZrO_2 (табл. 2).

РФА образца, содержащего 33.2 мол. % ZrO_2 , демонстрирует наличие FeO в форме вюстита и твердого раствора на основе $ZrO_2(FeO)$ кубической модификации (рис. 4б). Для более детального исследования твердого раствора данный образец был отмыт от фазы FeO с помощью концентрированной соляной кислоты. Рентгенограмма полученного таким образом образца (рис. 4в), фиксирует наличие двух фаз – преимущественно твердого раствора $c-ZrO_2(FeO)$ и некоторого количества $m-ZrO_2$. Расчет соотношения количеств кубической и моноклинной модификаций твердых растворов, осуществленный по формуле, приведенной в [25], показал, что в смеси ($c-ZrO_2 + m-ZrO_2$) содержится около 70 % $c-ZrO_2$. Присутствие моноклинной модификации диоксида циркония, по-видимому, связано с тем, что при охлаждении слитка некоторая часть (преимущественно мелкокристаллическая) твердого раствора $c-ZrO_2(FeO)$ распалась с выделением оксида железа и последующей трансформацией $c-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$.

Данные химического анализа и РФА этого образца с учетом того, что практически весь оксид железа находится в нем в виде твердого раствора $c-ZrO_2(FeO)$ (рис. 4в), и с учетом доли кубической модификации диоксида циркония в смеси $c-ZrO_2 + m-ZrO_2$ позволяют оценить содержание FeO в $c-ZrO_2(FeO)$ – 10.5 мол. % FeO. Отметим, что полученное значение хорошо согласуется с данными, приведенными в табл. 2.

Образец, содержащий 58.7 мол. % ZrO_2 и закаленный от температуры ликвидуса (2300°C), исследовали методом СЭМ/МРСА и РФА. Микроструктура и состав закристаллизовавшихся фаз приведены на рис. 5д, 5е и в табл. 2. Рентгенограмма данного образца (рис. 4г) свидетельствует о том, что в данной области температур твердый раствор на основе ZrO_2 , как и в случае образца, содержащего 33.2 мол. % ZrO_2 , кристаллизуется в виде кубической модификации.

Параметры кубического и тетрагонального твердых растворов на основе диоксида циркония приведены в табл. 3.

Таблица 3. Структурные характеристики твердых растворов $ZrO_2(FeO)$

Содержание FeO в твердом растворе на основе ZrO_2 , мол. %	Структура	Параметры элементарной ячейки, Å	Объем элементарной ячейки, Å ³
2.2*	Тетрагональная	$a = 5.07 \pm 0.02$	132.8 ± 1.4
0*** (17–923)		$c = 5.17 \pm 0.03$	
11.3 ± 0.5*	Кубическая	$a = 5.12$	137.63
10.5**		$c = 5.25$	
9.3 ± 0.2*		$a = 5.085 \pm 0.006$	
0*** (27–997)		$a = 5.09 \pm 0.04$	
		$a = 5.08 \pm 0.01$	131 ± 1
		$a = 5.09$	132.97

* МРСА (табл. 2); ** химический анализ образца, отмытого от фазы на основе FeO; *** данные картотеки ASTM.

Анализ приведенных в табл. 3 данных показывает, что с увеличением содержания FeO в твердом растворе $c-ZrO_2(FeO)$ несколько уменьшаются параметры элементарной ячейки.

На основании данных о составе и температуре солидуса и ликвидуса, полученных различными методами (табл. 1, 2), а также о структуре фаз на основе диоксида циркония построена диаграмма состояния системы ZrO_2-FeO (рис. 6). Значения температур солидуса и ликвидуса, полученные разными методами, хорошо согласуются, что свидетельствует о надежности полученных результатов.

Ход кривой ликвидуса, данные ДСК (рис. 3) и СЭМ/МРСА (рис. 5а и табл. 2, область П2) свидетельствуют о том, что точке эвтектики в системе ZrO_2-FeO отвечает температура $1332 \pm 5^\circ C$ и содержание $ZrO_2 - 10.3 \pm 0.6$ мол. %. Отметим, что полученные данные по составу эвтектики значительно отличаются от данных, приведенных в [16] (рис. 6).

Твердый раствор $c-ZrO_2(FeO)$ фиксируется во многих опытах, однако данные о его нижней температурной границе существования требуют уточнения. По характеру хода линии ликвидуса в системе ZrO_2-FeO можно предположить, что температура превращения кубического твердого раствора на основе диоксида циркония в тетрагональный $\leq 1800^\circ C$. Растворимость оксида железа в $m-ZrO_2$, по-видимому, настолько мала, что не была зафиксирована ни по данным МРСА, ни по результатам определения параметров элементарной ячейки при рентгеноструктурном анализе образцов. Это подтверждает результаты работы [16].

Таким образом, построена квазибинарная фазовая диаграмма системы ZrO_2-FeO в инертной атмосфере (Ar), представляющая собой диаграмму с эвтектикой и областью ограниченных твердых растворов FeO в ZrO_2 . Уточнены состав и темпера-

тура эвтектики в системе, соответствующие содержанию $ZrO_2 10.3 \pm 0.6$ мол. % и $1332 \pm 5^\circ C$.

Определены параметры предельных твердых растворов FeO в ZrO_2 : $c-ZrO_2(FeO)$ существует в температурном интервале $2710-1800^\circ C$, максимальное значение предельной растворимости FeO в ZrO_2 при $\sim 1800^\circ C$ соответствует ~ 13 мол. % FeO; $t-ZrO_2(FeO)$ существует в температурном интервале $2347-1172^\circ C$, максимальное значение предельной растворимости FeO в $ZrO_2 - 2.2 \pm 0.3$ мол. % при $1332^\circ C$.

Авторы выражают благодарность МНТЦ за финансовую поддержку работы (проект CORPHAD).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нехамкин Л.Г., Цылов Ю.А., Бутова М.Н. и др. // Производство редких металлов и полупроводниковых материалов. Обзорная информация. Вып.1. М.: ЦНИИЦВЕТМЕТ, 1989. С. 25.
2. Филиппов С.И., Арсеньев С.П., Яковлев В.В. и др. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1968. 552 с.
3. Theofanous T.G., Lin C., Addition S. et al. // Nucl. Eng. Des. 1997. V. 169. № 1. P.1.
4. Bechta S.V., Khabensky V.B., Vitol S.A. et al. // Nucl. Eng. Des. 2001. V. 210. № 1–3. P. 193.
5. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Бешта С.В. и др. // Теплоэнергетика. 2001. Т. 49. № 9. С. 22.
6. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б. и др. // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 1. С. 71.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. Л.: Химия, 1978. 392 с.
8. Gurvich L.V., Iorish V.S., Chekhovskoi D.V., Yungman V.S. // IVTANTHERMO – A Thermodynamical Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide. CRC Press, Inc., Boca Raton, 1993.
9. Darken L.S., Gurry R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 8. P. 1398.

10. *Darken L.S., Gurry R.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 5. P. 798.
11. *Bryant P.E.C., Smeltzer W.W.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. P. 1409.
12. *Kubaschewski O.* Iron – Binary Phase Diagrams. Berlin: Springer Verlag, 1982. P. 79.
13. *Carter P.T., Ibrahim. M.* // J. Soc. Glass Technol. 1952. V. 36. № 170. P. 142.
14. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А. и др.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 2. Металл-кислородные соединения силикатных систем. Л.: Наука, 1969. 372 с.
15. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. М.–Л.: Наука, 1965. 322 с.
16. *Fischer W.A., Hoffman A.* // Archiv fur das Eisenhüttenwesen. 1957. Jahrgang 28. Heft 11. P. 739.
17. *Петров Ю.Б.* Индукционная плавка окислов. Л., Л.О.: Энергоатомиздат, 1983. 104 с.
18. *Lopukh D., Bechta S., Pechenkov A. et all.* // Proc. ICONE 8 of 8th International Conf. on Nucl. Engineering. Baltimore. Maryland, USA. (April 2–6, 2000), 2000. ICONE-8139.
19. *Витинг Л.М.* Высокотемпературные растворы и расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 220 с.
20. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
21. *Сендел Е.Б.* Колориметрические методы определения следов металлов. Пер. с англ. М.: Мир, 1964. 902 с.
22. *Еремина Б.Г.* Газовый анализ. Л.: Госхимиздат, 1955. 380 с.
23. *Галахов Ф.Я.* // Современные методы исследования силикатов и строительных материалов. М.: Госстройиздат, 1961. С. 178.
24. *Пикунов М.В.* Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок. М.: МИСИС, 1997. 374 с.
25. *Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 8. С. 1265.