

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 75, №2, 2022 Chemical Journal of Armenia

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.54503/0515-9628-2022.75.2-127

**КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (II, III) ВОДОРОДОМ**

В.С. ВАРДАНЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: vardanyan.viktorya@mail.ru

Поступило 07.06.2022

Электротермографическим методом в сочетании с гравиметрическими измерениями исследована кинетика восстановления частично окисленной железной проволоки водородом в высокотемпературной области (900-1370 °C) при давлении водорода от 5 до 50 *Torr*. Показано, что гравиметрические кривые потери массы имеют сигмоидальный вид, характерный для топохимических реакций протекающие по механизму зародышеобразования и дальнейшего роста. Рентгенофазовый анализ образцов, прерванных на разных стадиях процесса, выявил стадийный механизм восстановления: $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$. Установлено, что на кинетику процесса значительное влияние оказывают температура и в большей степени - давление водорода. Определено значение эффективной энергии активации при 50% конверсии (изоконверсионный подход). Оно составило 98.2 ± 2.6 *кДж/моль*.

Рис. 9, библиограф. ссылок 32.

Введение

В системе железо-кислород известны три оксида: гематит (Fe_2O_3), магнетит (Fe_3O_4) и вюстит (FeO). Все они, особенно вюстит, обладают значительной областью гомогенности. Максимальная предельная растворимость кислорода в твердом железе не превышает 0.1 ат.%. Вюстит - соединение переменного состава ($Fe_{1-x}O$), устойчивое при избытке кислорода при температуре выше 570 °C. Второе химическое соединение - магнетит, имеет очень узкую область гомогенности до 800 °C. Выше этой температуры область гомогенности расширяется. При-

чем, нижний предел области гомогенности практически точно совпадает с составом стехиометрического Fe_3O_4 , а верхний предел области гомогенности гематита вплоть до высоких температур близка к стехиометрии Fe_2O_3 . Согласно диаграмме состояния Fe-O (рис.1), при температуре выше 1370°C , появляется жидкая фаза [1].

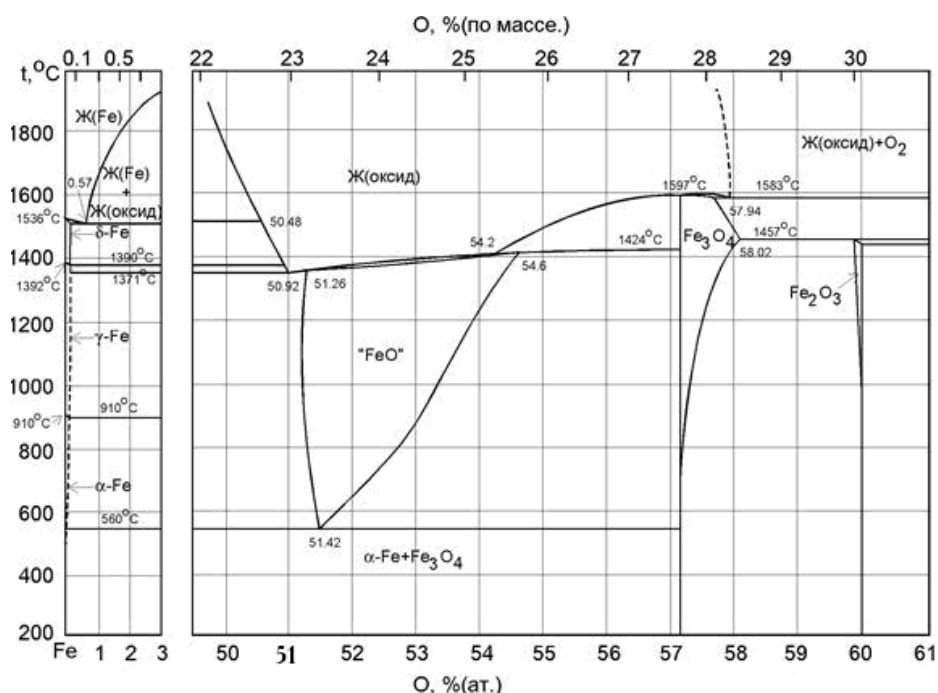


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы железо – кислород.

Из-за высокой экономической важности железа и стали, восстановление оксидов железа широко исследовано в черной металлургии [2-6]. Известно, что в доменной печи кокс одновременно является источником энергии и восстановителем. Это приводит к тому, что из печи выходит большое количество оксидов углерода. Также широко применяются угарный газ, метан, водород как восстановители оксидов металлов, в том числе и железа. Восстановление с помощью водорода является перспективной альтернативой широко используемому коксу, так как позволяет уменьшить результирующие выбросы углекислого газа. Состав восстановительного газа является одним из наиболее важных факторов, определяющим скорость восстановления. В литературе много работ посвящено исследованию процесса восстановления оксидов железа водородом [7-22] и смесью H_2/CO [23-26]. Относительно мало публикаций посвящено восстановлению оксидов железа метаном [27-28].

Несмотря на множество работ по восстановлению оксида железа

Fe_3O_4 (в дальнейшем сочетание “оксид железа” будет использовано только для Fe_3O_4) водородом, остается много вопросов о кинетике процесса, особенно в высокотемпературной области. Так, многие авторы определяли кажущуюся энергию активации для реакций восстановления оксида железа при $T < 900^\circ\text{C}$: они колеблются в широком диапазоне от 11 до 246 кДж/моль [15-22]. Представляется, что причина такого расхождения заключается в том, что величина кажущейся энергии активации зависит от многих параметров исходного вещества, состава и чистоты восстановительного газа (смеси H_2/CO , $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$, $\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$), температурной области и режима восстановления, типа и формы частиц, наличия примесей в веществе и т.п. Отметим, что образцы для исследований в большинстве случаев представляли порошки в насыпном виде или спрессованные таблетки различной пористостью. В некоторых случаях образцы были в виде монокристаллов или отдельных компактных заготовок [7]. Все эти параметры, особенно использование разнообразных образцов, могут в значительной мере влиять на скорость процесса, и, следовательно, разные лимитирующие стадии могут привести к разным кажущимся энергиям активации.

В литературе широко исследовано также влияние размера частиц и пористости образцов оксида железа на кинетику восстановления. Установлено, что скорость восстановления малопористых и компактных образцов значительно меньше вследствие образования компактного слоя железа. Это предотвращает прямой доступ восстанавливающего газа к границе раздела металл – оксид и сильно снижает скорость восстановления, поскольку твердофазная диффузия через образовавшийся слой металла становится доминирующей. При этом, слой железа толщиной в 1 мкм существенно уменьшает скорость восстановления [8].

Несмотря на то, что влияние температуры на скорость восстановления оксидов железа водородом исследовано во многих работах, тем не менее, большинство работ проведено при сравнительно низких температурах от 250 до 900 °C.

Целью данной работы является изучение кинетики восстановления оксида железа водородом в высокотемпературной области: 900-1370 °C (до температуры появления жидкой фазы) на упрощенной модельной системе «частица оксида железа + водород» и оценка эффективной энергии активации брутто процесса восстановления.

Методика эксперимента

Исследования кинетики восстановления оксида железа водородом проводились электротермографическим методом на установке HS SET-3 [29-31]. В качестве исходных образцов использовались железные нити (ESPI Metals, 3 N, чистота 99.9 %) диаметром 100 мкм и длиной

8.5 см. Для снятия внутренних напряжений и стабилизации значения электросопротивления при комнатной температуре, нити заранее отжигались в вакууме

10^{-2} Торр при температуре $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ длительностью 20 с. Для приготовления образцов по восстановлению оксида железа, предварительно было изучено окисление железной нити на воздухе при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рис.2 приведена зависимость прироста массы железной нити, обусловленный образованием оксидного слоя, от времени. Она с достаточной точностью описывается известным из диффузионной кинетики параболическим законом, что обусловлено компактностью образовавшегося оксидного слоя:

$$\Delta m = K\sqrt{t}$$

где t - время, с, Δm - прирост массы образца, мг, K - параболическая константа, $\text{мг}/\text{сек}^{0.5}$.

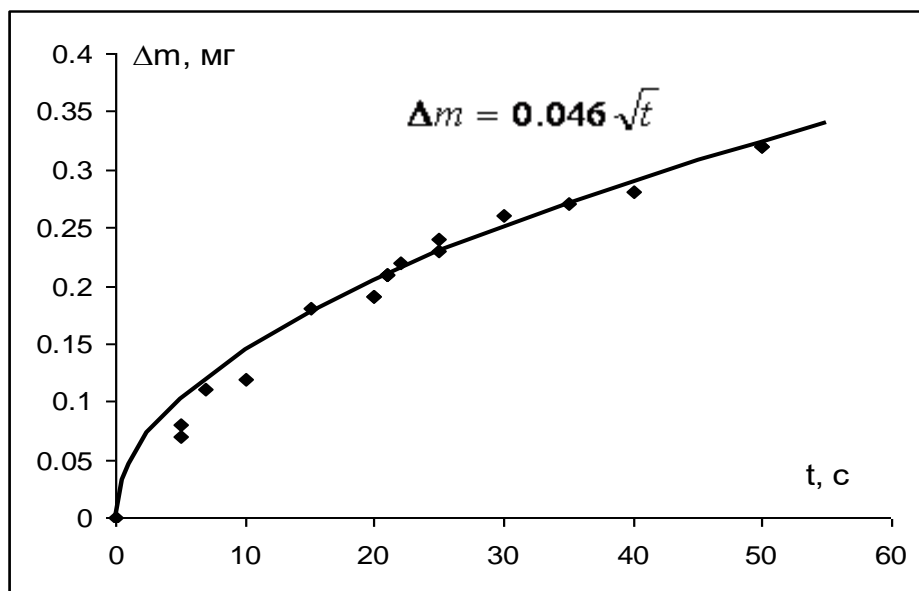


Рис. 2. Кинетическая кривая окисления железной нити в воздухе. $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Исследования восстановления оксида железа проводились на образцах с приростом массы образца (Δm_0) 0.21 мг. Электронномикроскопические исследования поверхности (рис. 3 А,В) и поперечного сечения (рис. 3 С) окисленной нити показали, что при этом вокруг металлической сердцевины формируется компактный оксидный слой толщиной ~6-8 мкм, который, согласно результатам рентгенофазового анализа, представляет собой преимущественно оксид состава Fe_3O_4 , с содержанием также оксидов FeO и Fe_2O_3 (рис. 4 В). После травления поперечного сечения нити 25%-ым раствором азотной кислоты (дли-

тельность ~ 10 с) обнаруживается, что оксидный слой неоднородный и состоит по меньшей мере из двух слоев (рис. 3 D). Исходя из относительной интенсивности дифракционных пиков, а также очередности расположения слоев продуктов окисления при диффузионном насыщении [32], можно предположить, что внешний – тонкий слой толщиной ~ 1 мкм представляет собой Fe_2O_3 , а внутренний, более толстый слой, это Fe_3O_4 . Ввиду ничтожно малой толщины слоя FeO , эта фаза не проявляется на шлифе.

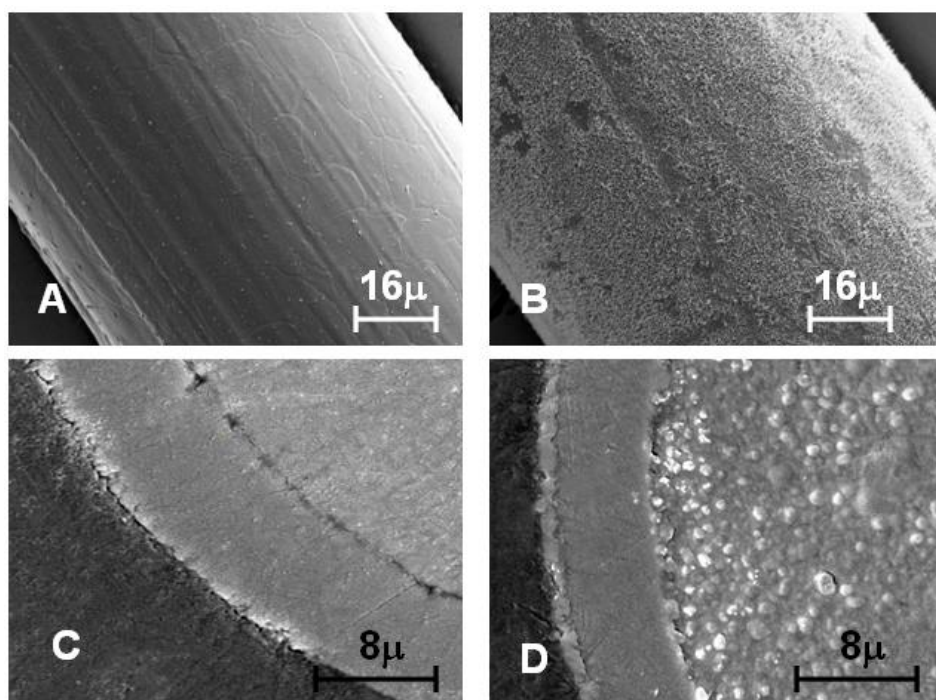


Рис. 3. Микрофотографии поверхности исходной (А) и окисленной (В) железной нитей, и фрагменты поперечного сечения окисленных нитей до (С) и после (D) химического травления

В экспериментах окисленные железные нити быстро (за время менее чем 0.1 с) нагревались в атмосфере водорода прямым пропусканием электрического тока через образец до заданной температуры, которая далее автоматически поддерживалась постоянной. Длительность экспериментов по восстановлению составляла от 1 с до несколько минут. Исследования проводились в температурном интервале $T = 900\text{--}1370$ °C при давлении водорода от 5 до 50 Torr. Температуру нити определяли оптическим методом, основанный на измерении интенсивности светового излучения нити в ближней инфракрасной области

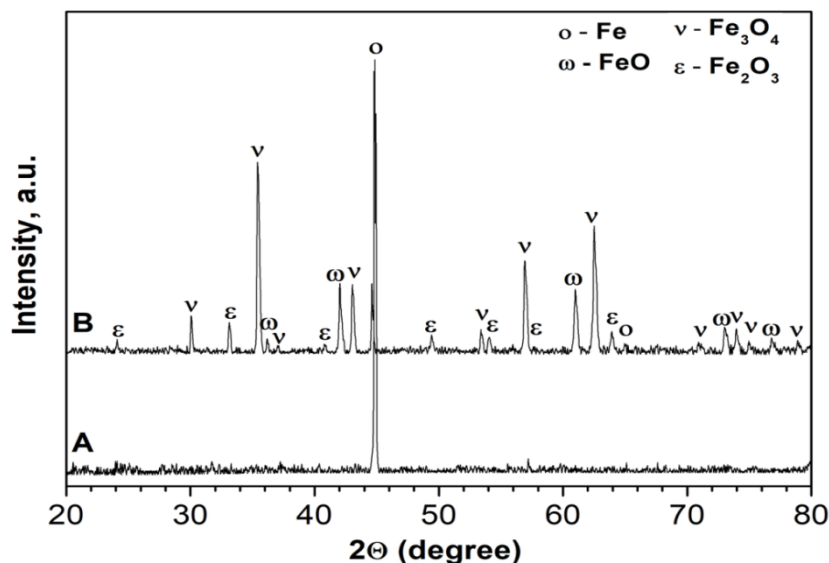


Рис. 4. Дифрактограммы чистой (А) и окисленной (В) при 800 °С (продолжительностью 21 с) железной нити.

($\lambda = 0.8\text{-}1.5$ мкм). Приемником светового излучения служили кремниевые солнечные фотоэлементы, расположенные напротив окон реактора (реактор и фотоэлементы термостатировались при $T=20$ °С). Связь между фактической температурой образца и фотосигналом была получена с помощью специальной калибровки, основанной на использовании эталонной проволоки (Pt, W или Mo), для которой известна температурная зависимость электрического сопротивления. В данном случае в качестве эталонной проволоки использовалась платина.

В опытах использовался водород высокой чистоты, полученный разложением гидрида титана (TiH_2 - СВС) нагреванием до 600-700 °С. За кинетикой восстановления следили по убыли массы нити путем периодического взвешивания с помощью аналитических весов марки KERN 220-5DNM (точность взвешивания 10^{-5} г при массе образца ~5 мг). Степень восстановления (α) оксида железа определялась по выражению:

$$\alpha = \Delta m / \Delta m_o$$

где Δm_o – прирост массы железной нити после начального окисления и Δm – убыль массы окисленной нити при восстановлении.

Прерывание процесса осуществлялось на различных, заранее заданных этапах путем автоматического выключения электронагрева, за которым следовала быстрая закладка образцов со скоростью $\sim 10^4$ °С/с. Образцы исследовались методами электронной микроскопии (SEM Prisma E, ThermoFisher Scientific) в режиме вторичных электронов

и рентгенофазового анализа (D8 Advance, Bruker диффрактометр с CuK α -излучением, работающий при 40 кВ и 40 мА).

Параллельно, проводились непрерывные *in situ* измерения электросопротивления нити. Последнее измерялось также при комнатной температуре до и после опытов на различных стадиях развития процесса. На рис. 5 приведены характерные зависимости температуры и электросопротивления образца при нагреве окисленной железной нити в среде водорода. Уменьшение электросопротивления обусловлено превращением непроводящего оксидного слоя в проводящую металлическую фазу.

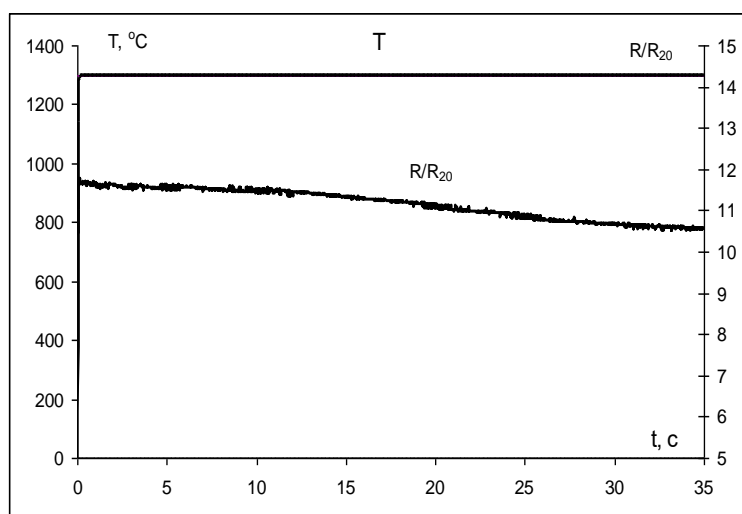


Рис. 5. Зависимости температуры (T) и относительного электросопротивления (R/R_{20}) при нагреве окисленной железной нити в среде водорода. $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 10\text{ Torr}$.

Результаты экспериментов и обсуждение

Влияние температуры. На рис. 6 представлены кинетические кривые восстановления окисленной железной нити при различных температурах, которые представляют собой зависимости степени превращения (α) от времени при постоянном давлении водорода

(50 Torr). Как видно, кинетические кривые имеют сигмоидальный вид, более выраженный при относительно низких температурах ($T \leq 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Начальному медленному процессу через определенное время (индукционный период) сменяет значительное ускорение. При этом наибольший разгон наблюдается вблизи 50%-ой конверсии (в интервале 35-65%). Металлографические исследования поперечного сечения образцов показали, что процесс восстановления протекает неравномерно с образованием пористого слоя железа.

За диапазоном ускорения следует процесс торможения, в конце

которого кинетическая кривая “выходит” на постоянное значение: масса образца равняется массе исходного (неокисленного) образца, что однозначно указывает на окончание восстановительного процесса. Последнее было подтверждено также данными рентгенофазового анализа образца после окончания процесса (Рис. 7, D).

Установлено также (Рис. 7 B-D), что восстановление оксида железа протекает через образование промежуточной оксидной фазы FeO: $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}_2\text{O}_3) \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

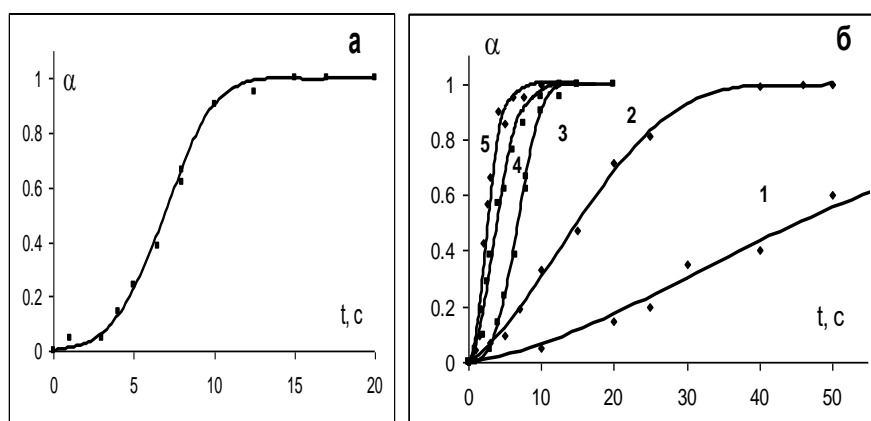


Рис. 6. Влияние температуры на кинетику восстановления оксида железа водородом: (а) $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, (б) $T=900$ (1), 1000 (2), 1200 (3), 1300 (4), $1370\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5). $P_{\text{H}_2}=50\text{ Torr}$

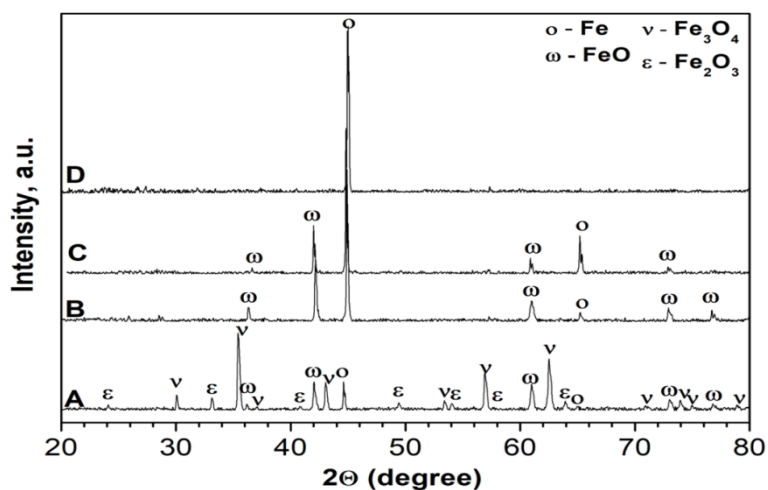


Рис.7. Дифрактограммы железной нити, окисленной при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($t=21\text{ c}$) (A) и восстановленной при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=10\text{ Torr}$ (B-D). Продолжительность восстановления: 7 c , $\alpha=0.14$ (B); 28 c , $\alpha=0.76$ (C); 40 c , $\alpha=1$ (D).

Влияние давления водорода. На рис. 8 представлены кинетические кривые восстановления окисленной железной нити при различных дав-

лениях водорода ($T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Из них следует, что влияние давления водорода на скорость реакции достаточно велико и более выражено, чем влияние температуры. Так, повышение давления водорода от 5 до 10 *Torr* сокращает длительность реакции восстановления примерно в 5 раз (при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), а при давлении до

50 *Torr* - примерно в 16 раз. С другой стороны, повышение температуры от 1000 до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ сокращает время реакции всего в 3 раза (10 *Torr*), а до $1370\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 6 раз. В итоге, при температуре выше $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении водорода более 10 *Torr* общее время восстановления оксида железа составляет всего 10 - 30 сек.

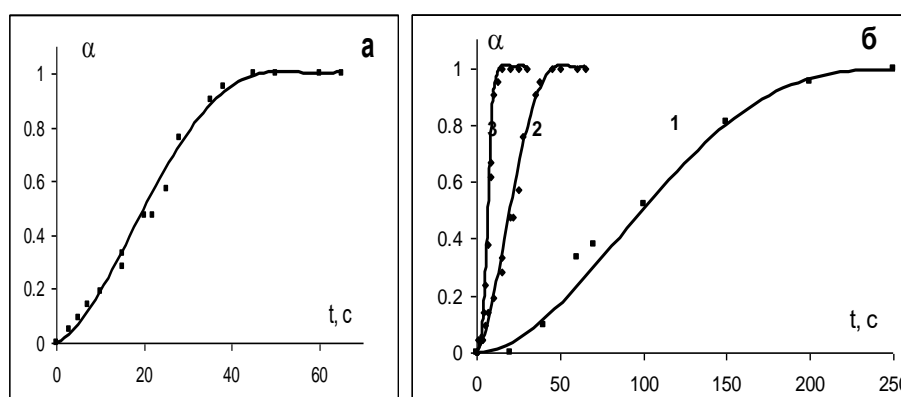


Рис. 8. Влияние давления водорода на кинетику восстановления оксида железа:

(а) $P_{H_2} = 10\text{ Torr}$, (б) $P_{H_2} = 5$ (1); 10 (2); 50 (3) *Torr*, $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Расчет энергии активации реакции

В настоящее время для определения энергии активации реакции в термическом анализе используются два подхода. В одном случае это делается при известной кинетической функции (model-fitting approach), в другом случае нет необходимости знать вид кинетической функции (model-free approach). В этом случае используют так называемый изоконверсионный подход.

Изоконверсионные методы позволяют определить эффективную энергию активации и предэкспоненциальный множитель в предположении одностадийного протекания реакции. В данной работе без раскрытия механизма реакции была рассчитана энергия активации восстановления оксида железа (II, III) при фиксированной степени превращения (изоконверсионный метод).

Для описания кинетики твердофазной реакции обычно используют следующее брутто уравнение:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \times f(\alpha) \quad (1)$$

где α – степень превращения, T – температура (К), $f(\alpha)$ – кинетическая функция, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

Не делая каких-либо предположений о механизме реакции, для определения эффективной энергии активации, из (1) можно получить:

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2)$$

Используя это уравнение, проведен расчет эффективной энергии активации реакции для фиксированной степени превращения. Чаще всего это целесообразно делать при 50%-ой конверсии, когда скорость реакции высока и менее чувствительна к изменениям α в определенном диапазоне (от 40 до 60%).

Для минимизации влияния разброса экспериментальных данных при определении значений $d\alpha/dt$, соответствующие 50%-ому превращению, экспериментальные зависимости $\alpha(t)$ аппроксимировались полиномом от 4 до 6 степени, из которого были рассчитаны времена $t_{0.5}$, соответствующие $\alpha=0.5$. Затем, дифференцируя полиномиальную зависимость $\alpha(t)$, получается полином $d\alpha/dt - t$, из которого вычисляется значение $d\alpha/dt$ для момента $t_{0.5}$.

Далее, используя вычисленные таким способом данные по $d\alpha/dt$ для разных температур при фиксированной глубине превращения, $\alpha=0.5$, эффективное значение энергии активации можно определять по зависимости $\ln(d\alpha/dt)$ от обратной температуры:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln f(\alpha_i) + \ln A \quad (3)$$

На рис. 9 представлены зависимости логарифма скорости восстановления при 50%-ой конверсии от обратной температуры в диапазоне 900 – 1370 °С и давлении водорода 5, 10 и 50 *Torr*.

Как видно из рисунка, значения энергии активации практически не зависят от давления водорода и в среднем можно принять: $E=98.2 \pm 2,6$ кДж/моль⁻¹.

Отметим, что значение энергии активации, определяемое таким способом, является эффективной величиной, характеризующей температурную зависимость скорости реакции при определенном значении (50 %) степени превращения Fe_3O_4 в Fe , и в общем случае может не совпадать с энергией активации, определенной при других значениях

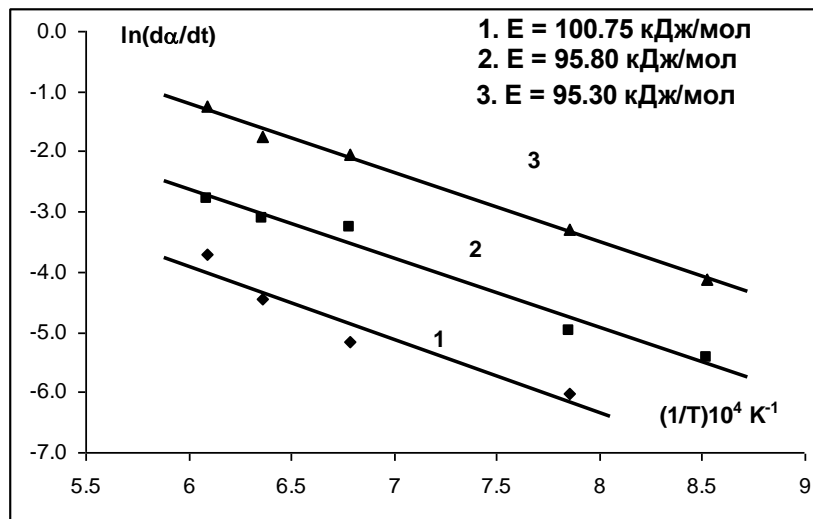


Рис. 9. Определение энергии активации восстановления оксида железа водородом.
 $P_{H_2} = 5$ (1); 10 (2); 50 (3) Топр.

α или же для всего диапазона α и конкретного вида кинетической функции (model-fitting approach). Тем не менее, сопоставление полученного значения с литературными данными указывает на достаточную близость с значением, полученным в работе [16] для процесса превращения $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ при 500-1000 K (103.6 кДж/моль) и значительное расхождение с полученным в [19] значением (70.4 кДж/моль⁻¹) для температурного интервала 300-900 °C.

ՋՐԱԾՆՈՎ ԵՐԿԱԹԻ (II, III) ՕՔՍԻԴԻ ԲԱՐՁՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Վ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Էլեկտրաթերմոգրաֆիական եղանակով ուսումնասիրվել է մասնակիորեն օքսիդացված երկաթալարի՝ ջրածնով վերականգնման կինետիկան բարձր ջերմաստիճանային (900-ից 1370 °C) տիրույթում ջրածնի 5-ից 50 թորք ճնշման պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ զանգվածի կորստի գրավիմետրական կորերն ունեն սիգմոիդալ տեսք, որը բնութագրական է սաղմնագոյացման և աճման մեխանիզմով ընթացող տոպոքիմիական ռեակցիաների համար: Պրոցեսի տարբեր՝ բնութագրական փուլերում ընդհատված նմուշների ռենտգենաֆազային անալիզի միջոցով բացահայտվել է վերականգնման պրոցեսի փուլային բնույթը. $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$: Պրոցեսի կինետիկայի վրա զգալի ազդեցություն ունեն ջերմաստիճանը և ջրածնի ճնշումը՝ ավելի մեծ չափով: Գնահատվել է ռեակցիայի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան 50% փոխարկման աստիճանի դեպքում (isoconversional approach), կազմել է 98.2 ± 2.6 կՋ/մոլ:

KINETICS OF HIGH-TEMPERATURE REDUCTION OF IRON OXIDE (II, III) BY HYDROGEN

V. S. VARDANYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA

5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014 Armenia

E-mail: vardanyan.viktorya@mail.ru

In this work, the reduction kinetics of a partially oxidized iron wire with hydrogen in the high-temperature region (900-1370 °C) within hydrogen pressure interval of 5-50 Torr was studied by the electrothermographic method in combination with gravimetric measurements. It was shown that the gravimetric curves of mass loss had a sigmoid form, which is typical for topochemical reactions proceeding by the mechanism of nucleation and further growth. XRD analysis of the samples interrupted at different stages of the process revealed a stepwise reduction mechanism: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. It has been established that the kinetics of the process is significantly affected by the temperature and, to a great extent, the pressure of hydrogen. The value of the effective activation energy at 50% conversion (isoconversion approach) was determined, it amounted to 98.2 ± 2.6 kJ/mol.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] <https://helpiks.org/6-85496.html>
- [2] *Taichi M., Kasai E.* // ISIJ International, 2011, v. 51, No. 1, p.9.
- [3] *Rao Y.K.* // Metall. Trans., 1971, v. 2, p.1439.
- [4] *Srinivasan N. S., Lahiri A. K.* // Metall. Trans. B, 1977, v. 8, p.175.
- [5] *Wei R.F., Cang D.Q., Zhang L.L., Bai.Y.Y.* // Int. J. Miner. Metall. Mater. 2015, v.22, p.1025.
- [6] *Frurhan R. J.* // Metall. Trans. B, 1977, v.8 B, p.279.
- [7] *Bahgat M., Khedr M. H.* // Mat. Sci. Eng. B, 2007, v. 138, p. 251.
- [8] *El-Geassy A., Nasr M. I.* // Trans. Iron Steel Inst. Jpn. 1988, v.28, p.650.
- [9] *El-Rahaiby S. K., Rao Y. K.* // Metall. Trans. B, 1979, v.10, p.257.
- [10] *Teplov O.A.* // Russ. Metall. (Engl. Transl.) 2012, v.1, p. 8.
- [11] *Spreitzer D., Schenk J.* // Steel research int., 2019, v. 90, 1900108 (1).
- [12] *Chen F., Mohassab Y., Jiang T., Sohn H. Y.* // Mater. Trans. B, 2015, v. 46B, p. 1133.
- [13] *Hou B., Zhang H., Li H. and Zhu Q.* // Chin. J. Chem. Eng. 2012, v.20 (1), p.10.
- [14] *Lin H.Y., Chen Y.W, Li Chiuping* // Thermochim. Acta, 2003, v.400, p.61.
- [15] *Sastri M., R. Viswanath P., Viswanathan B.* // Int. J. Hydrogen Energy, 1982, v.7, p.951.
- [16] *Munteanu G., Ilieva L., Andreeva D.* // Thermochim. Acta, 1999, v.329, p.157.
- [17] *Munteanu G., Ilieva L., Andreeva D.* // Thermochim. Acta, 1997, v.291, p.171.
- [18] *Abd Elhamid M. H., Khader M. M., Mahgoub A. E., El Anadouli B. E., Ateya B. G.* // J. Solid State Chem., 1996, v.123, p.249.
- [19] *Lin H. Y., Chen Y. W., Li C.* // Thermochim. Acta, 2003, v.400, p. 61.
- [20] *Barde A. A., Klausner J. F., Mei R.* // Int. J. Hydrogen Energy, 2016, v.41, 10103.
- [21] *Lee G.Y., Choi J.P., Song J.I., Jung S. S., Lee J. S.* // Mater. Trans., 2014, v.55, p.1611.
- [22] *Kuila S. K., Chatterjee R., Ghosh D.* // Int. J. Hydrogen Energy, 2016, v.41, p.9256.
- [23] *Bondale A., Henriquez A., Manrique M.* // ISIJ Int., 2005, 45, 1255.

- [24] *El-Geassy A. A., Rajakumar V.* // Inst. Jpn., 1985, v.25, p.449.
- [25] *J. O. Edström,* // J. Iron Steel Inst., 1953, v.175, p.289.
- [26] *Liu D., Wang X., Zhang J., Liu Z., Jiao K., Wang X.R.* // Metall. Res. Technol., 2017, v.1, p.114.
- [27] *Monazam E.R. Breault D.W. Siriwardane R., Richards G., Carpenter S.* // Chem. Eng. J. 2013, v.232, p.478.
- [28] *Ghosh D., Roy A.K., Ghosh A.* // Transactions ISIJ, 1986, v.26, p.187.
- [29] *Chatilyan H.A., Kharatyan S.L., Harutyunyan A.B.* // Mater. Sci. Eng. 2007, A 459, p.227.
- [30] *Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Arakelyan L.H.* // Mater. Res. Bull, 2008, v.43, Issue 4, p.897.
- [31] *Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Manukyan Kh. V.* // The J. Phys. Chem. C, 2019, v.123 (35), p. 21513.
- [32] *Харатян С.Л.* в кн.: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Теория и практика /под. ред. А. Сычева, 2001, с.157.