

УДК 541.123.2

**ВИБРАЦИОННЫЙ МЕТОД ФАЗОВОГО АНАЛИЗА — ПРЕЦИЗИОННЫЙ МЕТОД
ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК И ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ—ПЛАВЛЕНИЯ****А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин***Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: kaplun@itp.nsc.ru*Статья поступила 28 апреля 2014 г.*

Представляем обзор работ по созданию оригинальных высокоточных вибрационных методов исследования и комплексному изучению физико-химических характеристик и кристаллизации—плавления растворов и расплавов. Приведены некоторые экспериментальные результаты исследований вязкости и процессов кристаллизации—плавления в устойчивой и метастабильной области состояний при высоких температурах. В исследуемых оксидных системах обнаружено несколько десятков новых соединений и фаз. Показано, что в одном опыте с высокой точностью могут быть определены свыше десяти параметров и характеристик исследуемых систем в устойчивой и метастабильной области состояний. Установлено, что разработанные вибрационные методы во многих случаях по точности и информативности многократно превосходят существующие методы исследования.

Ключевые слова: вибрационные методы, расплав, вязкость, фазовые равновесия, плавление, кристаллизация, стеклование, ликвидус, эвтектика.

ВВЕДЕНИЕ

Принцип действия вибрационных методов исследования физико-химических характеристик и кристаллизации жидкостей, растворов и расплавов основан на определении параметров колебаний пластинки или иного тела, взаимодействующего с исследуемой средой. В зависимости от частоты колебаний чувствительного элемента-зонда, взаимодействующего со средой, различают низкочастотные и ультразвуковые методы измерений. В настоящем сообщении описаны элементы теории, расчетные формулы, схема измерительной ячейки, методические особенности и технические возможности созданных нами низкочастотных высокотемпературных вибрационных методов изучения физико-химических свойств, кристаллизации и плавления расплавов, а также некоторые результаты исследований вязкости расплавов, фазовых равновесий в устойчивой и метастабильной области состояний и некоторые другие физико-химические характеристики изучаемых металлических и оксидных систем.

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ВИБРАЦИОННАЯ ВИСКОЗИМЕТРИЯ. НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В исследуемую среду погружается тонкая пластинка, подвешенная с помощью длинного штока на упругом подвесе. Рассматривается задача об одномерных колебаниях пластинки в собственной плоскости в ньютоновской жидкости. Под воздействием внешней гармонической силы определенной частоты (70...250 Гц) пластинка совершает вынужденные колебания в исследуемой среде. Решение уравнения движения плоской пластины в вязкой безграничной среде

подробно проанализировано в [1]. Там же рассмотрены наиболее важные и легко реализуемые на практике варианты измерения вязкости. Из решения уравнения движения тонкой пластинки в вязкой ньютоновской жидкости следует, что при изменении вязкости и плотности среды изменяются амплитуда колебаний, резонансная частота механической колебательной системы, сдвиг фаз между виброперемещением и возбуждающей силой и другие характеристики колебательной системы. Из более чем двадцати возможных вариантов измерения вязкости практический интерес представляют только некоторые из них. В общем случае, пригодном для измерения как малых, так и больших (свыше 1 Па·с) вязкостей, расчетная формула имеет вид

$$\sqrt{\rho\eta\omega} = \frac{F_0 \sin \phi}{A\omega\sqrt{2}S_{\text{эф}}} - \frac{k_{\Sigma}}{\sqrt{2}S_{\text{эф}}} = B_1 \frac{F_0 \sin \phi}{A\omega} - B_2.$$

Здесь ρ — плотность; η — вязкость; A — амплитуда колебаний пластины; F_0 и ω — амплитуда и частота возбуждающей силы; ϕ — сдвиг фаз между силой и виброперемещением пластинки; $S_{\text{эф}}$ — геометрическая площадь и эффективная площадь пластинки; B_1 и B_2 — постоянные прибора; k_{Σ} — коэффициент паразитных потерь, не связанных с вязкостью среды.

В наиболее интересном случае малых вязкостей расчетная формула имеет вид

$$\sqrt{\rho\eta\omega} = \frac{C_1}{A} - C_2,$$

где C_1 и C_2 — постоянные вискозиметра, определяемые при градуировке прибора по жидкостям с известной вязкостью и плотностью.

Вибрационный метод измерения вязкости является относительным, градуировка установки производится по жидкостям с известной вязкостью и плотностью.

Нами разработан ряд конструкций первичных измерительных преобразователей [1—3], измерительных схем, реализующих тот или иной вариант измерения вязкости [1, 4] (отметим, что разработанные нами измерительные схемы позволяют проводить исследования в непрерывном автоматическом режиме), и конструкций вибрационных вискозиметров, предназначенных для изучения вязкости и проведения фазового анализа при температурах до 2000 °С для работы на воздухе, в вакууме и в инертной среде [1, 5—7].

На рис. 1 приведена схема измерительной ячейки экспериментальной установки для работы на воздухе. Отметим, что кроме пластинки-зонда в расплав погружена измерительная термопара, расположенная вблизи пластины, а также барботажная трубка, через которую продувается воздух или иной газ для перемешивания расплава.

Разработана методика прецизионных высокотемпературных измерений вязкости жидкостей различной физической природы и проведены систематические измерения коэффициентов вязкости ряда металлических, оксидных и некоторых других систем при температурах до 1900 °С, в том числе: Na, K, Rb, Cs, Pb, Bi, Cd, Cu, Fe, Ni, Ge, Mn, сплавы расплавленных железа с углеродом и кремнием, сплавы системы Pb—Bi, растворы-расплавы оксидов ванадия с оксидом свинца и молибдена, оксидов висмута с оксидом германия и некоторые другие. В частности, в этих экспериментах было показано, что ни одно из изученных индивидуальных веществ, бинарных и многокомпонентных металлических и оксидных расплавов не имеет каких-либо аномалий на температурных зависимостях вязкости (гистерезисы, ветвления, скачки, изломы и др.),

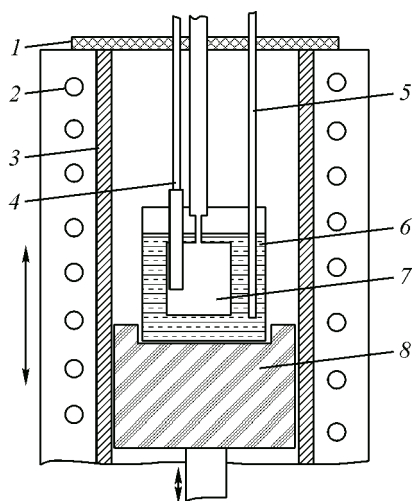


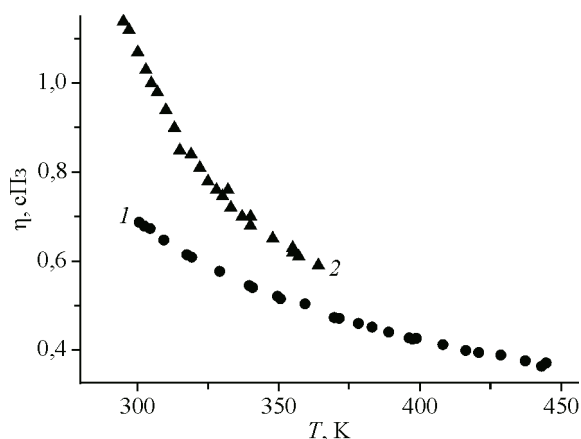
Рис. 1. Схема измерительной ячейки для исследования оксидных расплавов: керамическая крышка (1), высокотемпературная низкотомная печь сопротивления (2), муллитовая труба (3), термопара в платиновом чехле (4), платиновая трубка для барботажа расплава воздухом (5), тигель с расплавом (6), зонд (7), керамическая подставка (8)

Рис. 2. Вязкость цезия [9]: цезий высокой чистоты (1), Cs+1,5 % O₂ (2)

в том числе и при переходе в метастабильную область состояний (ниже температуры плавления или ликвидуса). Установлено, что основной причиной кажущихся аномалий в температурных зависимостях вязкости являются методические ошибки [8].

В частности, на вязкость расплавленных щелочных металлов и появление кажущихся аномалий в них оказывают влияние растворенные в металле окислы и другие газовые примеси, которые выделяются из расплава в виде твердой фазы по мере приближения к температуре затвердевания.

На рис. 2 в качестве примера приведены результаты измерения вязкости расплавленного цезия при различном содержании окислов [9].



ВИБРАЦИОННЫЙ МЕТОД ФАЗОВОГО АНАЛИЗА. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ВФА

В 1972 г. нами был предложен [10] новый вибрационный метод фазового анализа (ВФА), принцип действия которого не связан с наличием или отсутствием тепловых эффектов при фазовых превращениях, и поэтому лишенный известных недостатков термических методов анализа. Многолетний опыт использования ВФА для изучения фазовых превращений в системах различной физической природы (металлические, оксидные, солевые и др.) выявил и целый ряд других принципиальных достоинств созданного нами метода фазового анализа [11—28].

Принцип действия ВФА заключается в следующем. При колебаниях пластинки в гомогенной среде (жидкости) ее гидродинамическое сопротивление зависит только от реологических свойств этой среды. Если под воздействием различных внешних факторов, например, температуры, магнитного поля, ультразвука и т.д., изучаемая система становится неоднородной (например, при образовании твердой фазы в образце при его охлаждении), то гидродинамическое сопротивление колеблющейся пластинки резко возрастает, а амплитуда колебаний резко падает (рис. 3). Этот эффект особенно значителен, когда кристаллы образуются непосредственно на пластине (рис. 4). Очевидно, что амплитуда колебаний зонда-пластины будет зависеть от количества, размеров и формы образовавшихся на пластине кристаллов.

Поскольку процесс образования и плавления кристаллов происходит во времени, то это позволяет качественно оценивать кинетику фазовых превращений. При нагреве образца обра-

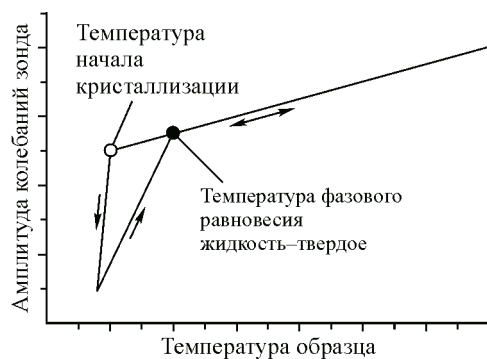


Рис. 3. Виброграмма

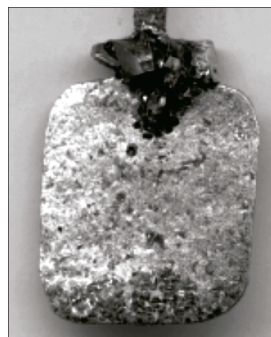


Рис. 4. Кристаллы соединения $2K_2O \cdot 3Nb_2O_5$, образовавшиеся на зонде

зовавшиеся в процессе охлаждения кристаллы начинают плавиться, причем скорость нагрева может быть установлена произвольно так, чтобы процесс нагрева можно было считать термодинамически равновесным. Как было установлено при изучении фазовых равновесий в оксидных системах, для того чтобы приблизиться к равновесию, мы были вынуждены в некоторых случаях устанавливать скорость нагрева 1 град./ч или даже менее. Если все кристаллы, образовавшиеся в образце, в том числе и на колеблющейся пластине, расплавятся, то амплитуда колебаний достигнет исходного, обусловленного реологическими свойствами среды, значения. Температура, при которой образовавшиеся на пластине в процессе охлаждения кристаллы будут полностью расплавлены при "равновесном" нагреве, является температурой ликвидуса.

В установке для изучения вязкости и фазовых равновесий в оксидных системах предусмотрена возможность перемещения тигля с расплавом относительно зонда-пластины и перемещение нагревательной печи относительно корпуса установки. Такая конструкция обеспечивает гибкость в проведении эксперимента.

Как показали наши расчеты и эксперименты [11, 12], чувствительность к образованию твердой фазы в расплаве (в случае их образования на пластине) достигает $1 \cdot 10^{-5}$ объема образца, что на 2—3 порядка превышает чувствительность других известных методов фазового анализа.

Поскольку измерительная термопара погружена непосредственно в расплав, то одновременно с ВФА в том же опыте и на том же образце проводится и термический анализ.

Многолетний опыт использования низкочастотных механических колебательных систем для изучения физико-химических характеристик и фазовых превращений в объектах различной физической природы позволил установить, что с их помощью можно изучать, кроме коэффициента вязкости, свыше десяти параметров жидкой фазы и процессов кристаллизации и плавления. Часть из них приведена ниже: 1) вязкость расплава; 2) температура фазовых равновесий в устойчивой и метастабильной области состояний; 3) температура начала кристаллизации и переохлаждение до начала кристаллизации; 4) температура окончания плавления — "перегрев"; 5) тип затвердевания расплава — кристаллизация или стеклование; 6) тип ожигения твердого образца — плавление или размягчение стекла; 7) ликвационные эффекты; 8) эффекты "памяти"; 9) условный темп кристаллизации; 10) условный темп плавления; 11) оценка времени установления равновесия в процессах кристаллизации и плавления; 12) время ожидания до начала спонтанной кристаллизации при заданных условиях; 13) оценка массы закристаллизовавшегося вещества; 14) контролируемый отбор проб для последующего определения состава и форм роста кристаллизующихся фаз и соединений (практически *in situ*).

К сожалению, ограниченный объем статьи не позволяет нам остановиться на определении всех указанных параметров.

Прежде чем перейти к обсуждению основных результатов исследования фазовых превращений в системах различной физической природы, отметим некоторые методические и технические возможности созданных нами экспериментальных установок и аппаратуры.

Как показали наши многочисленные эксперименты, в процессе кристаллизации и (или) плавления за счет разности плотностей твердой и жидкой фаз в образце возникает существенная (десятки процентов) неоднородность состава образца по его высоте и радиусу. Эта неоднородность обусловлена ликвацией в гравитационном поле земли и температурными градиентами при кристаллизации, причем ликвационные эффекты возрастают с уменьшением вязкости расплава. Выровнять состав образца по высоте обычно не удается даже при перегреве на сотни градусов и многочасовых выдержках. Однородность образца легко достигается путем механического перемешивания. При изучении оксидных систем перемешивание осуществляется путем барботажа газа (воздуха) через барботажную трубку (см. рис. 1).

Конструкция установки позволяет извлекать пластину из расплава, пока образец полностью не затвердеет, точнее, пока не произойдет срыв автоколебаний пластины. Это позволяет производить контролируемый отбор проб в определенных условиях проведения опыта с последующим определением состава, структуры и габитуса кристаллов.

Поскольку амплитуда колебаний пластины зависит от количества и объема образовавшихся на ней кристаллов и изменение амплитуды может регистрироваться во времени, то можно определить некоторый условный темп (скорость) кристаллизации и плавления. Это, в частности, дает возможность качественной оценки пригодности различных флюсов для выращивания монокристаллов.

Если при охлаждении расплав не кристаллизуется, а стеклится, то амплитуда колебаний пластинки монотонно, без скачков и изломов, уменьшается до нуля. При последующем нагреве, если не произойдет кристаллизации стекла, амплитуда колебаний пластинки по мере размягчения стекла также монотонно возрастает. Это дает возможность получить информацию об условиях кристаллизации или стеклования образца. Если же в процессе нагрева произойдет кристаллизация стекла, то колебания пластины исчезнут, и при дальнейшем нагреве температура ликвидуса определяется как при кристаллизации расплава.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Нами проведены комплексные систематические исследования процессов кристаллизации и плавления ряда двойных и тройных металлических и оксидных систем. Основные результаты сводятся к следующему.

Установлено, что почти у всех изученных бинарных и многокомпонентных систем в процессе кристаллизации и плавления наблюдается гравитационная ликвация, кроме расплавов с очень большой вязкостью (примерно свыше 100 Па·с).

Время установления равновесия даже у металлических систем достаточно велико и обычно составляет десятки минут или часы и даже сутки.

Получены прецизионные детальные данные о температурах ликвидуса T_L бинарных и тройных оксидных систем в области температур до 1300 °С. Погрешность определения T_L в "хороших" случаях (малая вязкость, "хорошая" кинетика) обычно не превышает 2—3 °С. С возрастанием вязкости (медленные фазовые превращения) погрешность измерения температуры ликвидуса может увеличиться до 5—7 °С, если не принимать специальных мер (например, снижение скорости нагрева образца).

Установлено, что для всех изученных оксидных систем температура начала кристаллизации (переохлаждение) при одинаковой процедуре опыта существенно зависит от перегрева над поверхностью ликвидуса и от времени выдержки выше температуры ликвидуса. Показано, что этот эффект обусловлен диссоциацией соединений при плавлении и зависимостью коэффициента диссоциации от температуры. Выбор соответствующих режимов исследования позволяет глубоко проникать в метастабильную область и изучать фазовые превращения при значительном (сотни градусов) переохлаждении.

Определены термовременные режимы, при которых исследуемые образцы либо кристаллизуются, либо стеклются.

Экспериментально показано, что линии и поверхности ликвидуса у всех изученных металлических и оксидных систем аналитически продолжаются в метастабильную область состояний. Получены высокоточные данные о температурах ликвидуса в метастабильной области.

Определены термовременные процедуры, которые позволяют получить различные фазы и соединения в устойчивой и метастабильной области состояний при фиксированном составе образца.

В оксидных системах, имеющих соединения со структурными фазовыми превращениями, определены температуры конгруэнтного плавления этих соединений как высокотемпературной, так и низкотемпературной фаз.

Определены термовременные условия, при которых перитектически плавящиеся соединения могут быть расплавлены конгруэнтно.

Изучен "эффект структурной памяти", при котором в одних и тех же режимах охлаждения и нагрева даже при перегревах образца на сотни градусов выше температуры ликвидуса и мно-

гочасовых выдержках при максимальной температуре кристаллизуется та кристаллическая фаза, которая была расплавлена.

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Система In—Sn [13]. Для приготовления образцов использовали индий и олово высокой чистоты. Поскольку интервал температур, в котором вели исследование, достаточно мал (до 200 °С), то измерения проводили в тигле из нержавеющей стали на воздухе. Образец термостатировали жидкостным термостатом с точностью до 0,1 °С. Калиброванную измерительную термопару погружали непосредственно в расплав. Процесс кристаллизации и плавления сопровождался сильной гравитационной ликвацией, так что неоднородность состава по высоте достигала десятков процентов. Однородность образца достигали механическим перемешиванием.

Вибрационным методом получены прецизионные данные о температуре ликвидуса на образцах 32 составов в интервале концентраций от нуля до 60 ат.% Sn [13]. Погрешность определения температуры ликвидуса не превышает $\pm 0,5$ °С. Температуру солидуса определяли по термограммам (рис. 5). Установлена зависимость температуры начала кристаллизации образца от скорости охлаждения. Исследована зависимость времени ожидания до начала кристаллизации от переохлаждения относительно температуры ликвидуса.

Система Pb—Bi [11]. Кристаллизация—плавление в эвтектической области. В металлических расплавах температура начала кристаллизации слабо зависит от скорости охлаждения, поэтому линии переохлаждения в небольшом интервале скоростей охлаждения могут быть определены достаточно однозначно. Кроме того, первично образующаяся фаза, как правило, не обладает "затравочным" воздействием на конкурирующую фазу; последняя переохлаждается (до начала кристаллизации) относительно линии ликвидуса на величину, практически не зависящую от наличия или отсутствия другой фазы. Это приводит к тому, что на фазовой диаграмме вблизи эвтектической точки (рис. 6) эвтектический распад (по Бочвару — одновременное образование обеих фаз) вначале происходит в метастабильной области состояний в одной из двух точек пересечения линии переохлаждения с продолжением линии ликвидуса (точки $E1$ или $E2$), либо в точке пересечения двух линий переохлаждения (точка $E3$). Таким образом, кристаллизация в эвтектической области практически всегда происходит вначале с образованием одной из кристаллизующихся фаз, и только затем происходит эвтектический распад.

Система ZnO—MoO₃ (VI). Измерения проводили в платиновом тигле диаметром 40 мм и высотой 50 мм. Все элементы конструкции измерительной ячейки (пластина-зонд, шток, че-

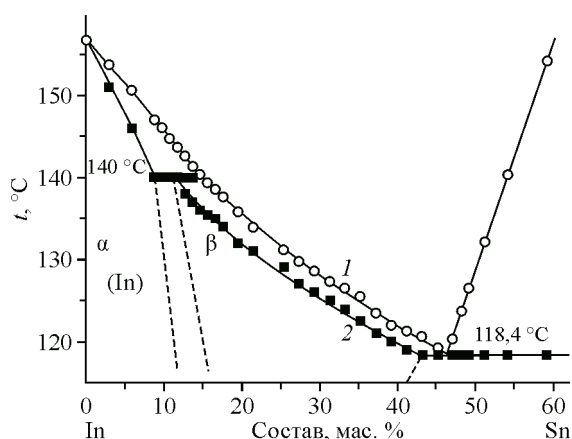


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы In—Sn [13]: данные, полученные методом ВФА (1), методом ТА (2)

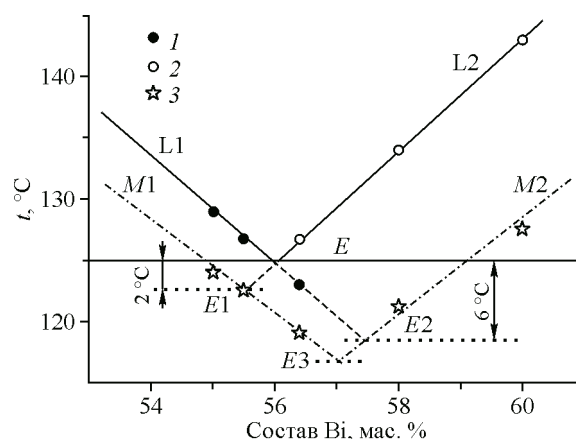


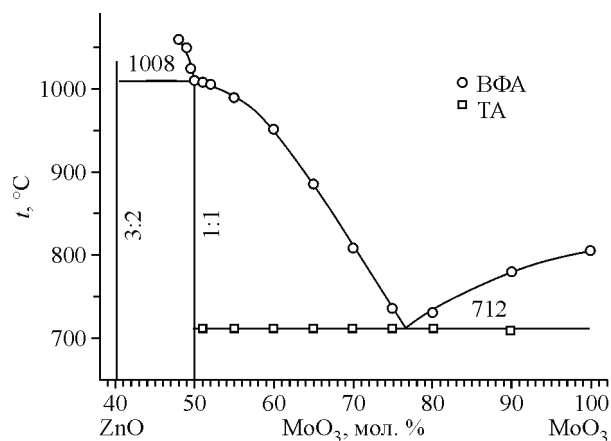
Рис. 6. Фазовая диаграмма системы Pb—Bi в эвтектической области [11]: ликвидус Pb (L1) (1), ликвидус Bi (L2) (2), температура начала кристаллизации ($M1$ и $M2$) (3), E — эвтектика, $E1$, $E2$ и $E3$ — метастабильные эвтектики

Рис. 7. Фазовая диаграмма системы ZnO—MoO₃

хол измерительной термопары и барботажная трубка) также выполнены из платины. Температуру измеряли платинородий-платиновой термопарой. Масса образцов составляла 100—150 г, высота расплава обычно была 30 мм. Измерительную термопару располагали вблизи колеблющейся пластины-зонда и погружали в расплав на глубину 20 мм.

Градиент температуры в расплаве не превышал 0,5 град./см. Образцы изготавливались из карбоната лития и оксида вольфрама высокой чистоты. Перемешивание образцов осуществляли путем барботажки воздуха через барботажную трубку.

Исследование фазовых превращений вблизи температуры ликвидуса изучаемой системы проведено на 14 образцах в области концентраций 48—100 мол.% MoO₃. Показано, что молибдат цинка плавится перитектически при 1008 °С и образует эвтектику с оксидом молибдена при 712 °С (рис. 7). Погрешность измерения температуры ликвидуса в различных частях фазовой диаграммы составляет от 2 до 4 °С.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детально изучены фазовые равновесия в устойчивой и метастабильной области состояний в бинарных системах: Li₂O—B₂O₃, Na₂O—B₂O₃, K₂O—B₂O₃, Rb₂O—B₂O₃, Cs₂O—B₂O₃, BaO—B₂O₃, Li₂O—SiO₂, Na₂O—SiO₂, K₂O—SiO₂, K₂O—Nb₂O₅, Bi₂O₃—GeO₂, Li₂O—Cs₂O—B₂O₃, Li₂O—WO₃, Na₂O—WO₃, K₂O—WO₃, Li₂O—MoO₃, Na₂O—MoO₃, ZnO—MoO₃, LiCl—KCl, а также некоторые тройные оксидные системы (см. [14—28]).

Возможность получения высокоточных достоверных данных о температуре ликвидуса в устойчивой и метастабильной областях состояний и возможность извлечения образующихся на колеблющейся пластине кристаллов в момент их образования в заданных конкретных условиях проведения опыта позволили обнаружить в исследуемых оксидных системах новые, неизвестные ранее соединения и фазы, существование которых позднее было подтверждено в литературе. Большую часть извлеченных кристаллов удалось идентифицировать с помощью химического и рентгеноструктурного анализов (подробнее см. [27, 28]).

Таким образом, созданные нами принципиально новые вибрационные методы исследования позволяют получить обширную достоверную высокоточную информацию о физико-химических характеристиках и фазовых превращениях в веществах различной физической природы. Такая информация, в частности, остро необходима для поиска новых и оптимизации технологии выращивания известных монокристаллов, важных для науки и техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. – Новосибирск: Наука, 1970.
2. Кефели А.С., Каплун А.Б., Крутько М.Ф. А.с. СССР № 257776 // Бюл. изобр. СССР. – 1969. – № 36.
3. Каплун А.Б. // А.с. СССР № 609078 // Бюл. изобр. СССР. – 1978. – № 20.
4. Каплун А.Б., Варламов Ю.Д. // Магнитная гидродинамика. – 1983. – № 1. – С. 33.
5. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. В кн.: Физико-химические и теплофизические свойства металлов / под ред. И.И. Новикова. – М.: Наука, 1976. – С. 152 – 161.
6. Генрих В.Н., Каплун А.Б. // ПМТФ. – 1970. – № 6. – С. 122.
7. Авалиани М.И., Каплун А.Б. // ТВТ. – 1977. – **15**, № 2. – С. 306.
8. Каплун А.Б. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1985. – № 7. – С. 30.
9. Генрих В.Н., Каплун А.Б. // ПМТФ. – 1971. – № 1. – С. 159.

10. Генрих В.Н., Каплун А.Б. // А.с. СССР № 326489 // Бюл. изобр. СССР. – 1972. – № 4.
11. Каплун А.Б., Линьков С.П. Фазовые переходы в чистых кристаллах и бинарных сплавах. // Сб. науч. трудов ИТ СО РАН / под ред. С.С. Кутателадзе и В.Е. Накорякова. – Новосибирск, 1980. – С. 87.
12. Каплун А.Б., Шерубнев А.И. Теплообмен при кристаллизации и конденсации металлов. // Сб. науч. трудов ИТ СО РАН / под ред. В.Е. Накорякова. – Новосибирск, 1981. – С. 75.
13. Каплун А.Б. Теплофизические свойства растворов. // Сб. науч. трудов ИТ СО РАН / под ред. В.Е. Накорякова. – Новосибирск, 1983. – С. 65.
14. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. // J. Crystal Growth. – 1996. – **167**, N 1-2. – P. 171.
15. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Неорган. материалы. – 1999. – **35**, № 11. – С. 1349.
16. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Неорган. материалы. – 1999. – **35**, № 11. – С. 1355.
17. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. // J. Crystal Growth. – 2000. – **209**, N 4. – P. 890 – 894.
18. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Журн. неорган. химии. – 2001. – **46**, № 6. – С. 1006.
19. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Журн. неорган. химии. – 2002. – **47**, № 7. – С. 1170.
20. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 10. – С.1704.
21. Мешалкин А.Б., Каплун А.Б. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 10. – С.1712.
22. Мешалкин А.Б., Каплун А.Б. // Журн. неорган. химии. – 2004. – **49**, № 5. – С. 845.
23. Мешалкин А.Б., Каплун А.Б. // Журн. неорган. химии. – 2005. – **50**, № 11. – С. 1861.
24. Мешалкин А.Б., Каплун А.Б., Пыльнева Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 10. – С. 1629.
25. Meshalkin A.B., Kaplun A.B. // J. Crystal Growth. – 2008. – **310**. – P. 1981.
26. Kaplun A.B., Meshalkin A. B. // J. Thermal Analysis and Calorimetric. – 2008. – **92**, N 3. – P. 687.
27. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – **8**, № 1-2. – С. 123.
28. Мешалкин А.Б., Каплун А.Б. // Фазообразование и физико-химические характеристики оксидных систем. – Германия, Saarbrucken: Lambert Academic Publishing, 2011.