

УДК 548.32

**АТОМНЫЕ МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ СИЛИЦИДОВ НИОБИЯ  
В *IN SITU* КОМПОЗИТАХ Nb—Si****Е.Н. Каблов<sup>1</sup>, Н.А. Кузьмина<sup>1</sup>, Н.Н. Ерёмин<sup>2</sup>, И.Л. Светлов<sup>1</sup>, А.В. Нейман<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия

E-mail: viam@admin.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

Статья поступила 13 апреля 2016 г.

Приведены результаты исследования фазового и количественного состава армирующих фаз эвтектического композита *in situ* Nb—Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в процессе высокоградиентной направленной кристаллизации. Дана сравнительная характеристика кристаллических структур гексагональной  $\gamma$ - и тетрагональной  $\alpha$ -модификаций силицида Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Предложены возможные структурные позиции для размещения стабилизирующих атомов в структуре гексагонального силицида, обсуждается зависимость сопротивления деформации ползучести от структуры силицида.

DOI: 10.15372/JSC20170312

**Ключевые слова:** ниобий-кремниевые естественные композиционные материалы, жаропрочные сплавы, микроструктура, рентгеноструктурный анализ, внедрение стабилизирующих атомов.

**ВВЕДЕНИЕ**

Современные никелевые жаропрочные сплавы (НЖС) для литья монокристаллических лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) достигли предельных для этих материалов температур эксплуатации 1100—1150 °С, что составляет 80—85 % от их температуры плавления [ 1—3 ].

В качестве альтернативных жаропрочных материалов будущего, которые должны заменить НЖС, для производства лопаток перспективных ГТД рассматривают *in situ* композиты на основе тугоплавких металлов, армированные интерметаллидами. В качестве матрицы таких *in situ* композитов наиболее перспективными являются сплавы на основе ниобия, а в качестве армирующих интерметаллидов — силициды ниобия [ 4, 5 ].

Равновесный фазовый состав эвтектического композита в бинарной системе Nb—Si состоит из ОЦК Nb (с легирующими добавками Ti, Zr, Cr, W, Mo, Al; далее по тексту "твердый раствор Nb") и тетрагонального силицида  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (структурный тип Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>). Реальные *in situ* композиты являются высоколегированными системами на основе бинарной диаграммы Nb—Si.

Легирование бинарной системы Nb—Si одним или несколькими элементами по разному влияет на структуру, химический состав, фазовые равновесия, механические свойства и жаростойкость композитов. Теоретический поиск оптимального легирования основан на анализе многочисленных экспериментальных данных по влиянию различных элементов и подразумевает нахождение такого химического и фазового состава композита, который будет обладать оптимальным балансом механических свойств при комнатной и высоких температурах, а также высоким сопротивлением окислению в широком температурном интервале. Наиболее перспективные многокомпонентные композиты содержат следующие элементы: Nb, Ti, Si, Zr, Cr, Mo,

Al, Hf, W. Кроме перечисленных элементов замещения, *in situ* Nb—Si композиты иногда содержат элементы внедрения, такие как C, B и др. [ 6 ].

Прочностные свойства композиционных материалов в значительной мере определяются именно армирующей фазой: ее кратковременными и длительными прочностными свойствами, объемной долей, модулем упругости, связью между матрицей и армирующей фазой [ 7 ]. Все эти характеристики непосредственно зависят от особенностей кристаллической структуры силицида. Известно, что кроме упоминавшегося выше тетрагонального  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> существуют еще тетрагональная  $\beta$ -модификация (структурный тип W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) и гексагональная  $\gamma$ -модификация (структурный тип Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), которая стабилизируется углеродом. По данным [ 8 ], полиморфный переход  $\alpha \rightarrow \beta$  происходит при 1940 °С.

От содержания углерода в составе тройной системы Nb—Si—C зависит устойчивость той или иной модификации Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. В системе Nb—Si—C присутствуют все три модификации Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. По данным Е.М. Савицкого [ 8 ], растворимость углерода в низкотемпературной модификации  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> меньше 0,5 ат.%. При содержании углерода 0,5—4,0 ат.% стабилизируется высокотемпературная  $\beta$ -модификация. Гексагональная  $\gamma$ -фаза гомогенна при содержании углерода 4—6 ат.%. [ 9 ]. Кроме углерода гексагональную структуру силицида могут также стабилизировать атомы бора.

Известно, что кроме силицида ниобия существуют и другие силициды с гексагональной структурой типа Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, стабилизирующиеся добавками углерода или бора [ 10 ]. К ним относятся силициды элементов V и VI групп Периодической системы элементов: V, Ta, Cr, Mo, W — так называемые фазы Новотного [ 11 ].

Для повышения жаропрочных характеристик ниобиевых композитов в их структуру помимо алюминия вводят легирующие добавки элементов IV (Ti, Zr, Hf) и VI групп (Cr, Mo, W). При этом элементы IV группы стабильно входят в состав только гексагональной Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> модификации, а элементы VI группы как в  $\beta$ -тетрагональную (типа W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), так и в  $\gamma$ -гексагональную (при условии ее стабилизации атомами внедрения — углеродом или бором).

Высокотемпературные жаропрочные свойства, в частности ползучесть рассматриваемых композитов, контролируются сопротивлением пластической деформации ползучести силицидов ниобия. В свою очередь, механизмы ползучести силицидов зависят от типа их кристаллических решеток, от степени легирования композита элементами замещения и внедрения, а также от температуры испытания и приложенного напряжения. В связи с этим необходимо знать, какая из рассмотренных выше  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -модификаций силицидов присутствует в фазовом составе конкретного композита и каков механизм ползучести этого силицида, следовательно, и всего композита в целом, при рабочих температурах и напряжениях.

В работе [ 12 ] показано, что тетрагональный  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> имеет на порядок меньшую скорость стационарной ползучести на сжатие при температурах 1200 и 1350 °С, чем  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> с гексагональной кристаллической решеткой при тех же условиях испытания. Такая разница обусловлена различными механизмами высокотемпературной деформации ползучести этих силицидов.

Так как присутствие в фазовом составе того или иного типа силицида зависит от состава композита, метода его получения и последующей обработки, то важно понимать причины, влияющие на структуру и химический состав не только армирующей фазы силицида ниобия, но и ОЦК матрицы твердого раствора ниобия как единой системы. Также полезно проанализировать различия в кристаллической структуре  $\alpha$ - и  $\gamma$ -силицидов Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, присутствующих в фазовом составе многокомпонентных естественных композитов на основе системы Nb—Si.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Прекурсор композита получали дуплекс-процессом: вакуумно-дуговой и вакуумно-индукционной плавками (ВДП+ВИП).

Для исследования в системе Nb—Ti—Hf—Cr—Al—Si—W—Zr—Mo были взяты образцы состава, близкого к эвтектическому, в литом состоянии после направленной кристаллизации и после последующей температурной обработки при 1500 °С длительностью 20 ч в вакууме [ 13 ].

Фазовый состав образцов определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда. В основе метода лежит сопоставление расчетных и экспериментальных значений интенсивности дифракционных отражений, которые измеряются в определенных точках дифрактограммы, получаемой при шаговом сканировании образца [14]. Необходимыми условиями использования метода являются первоначальные данные об исследуемом веществе, такие как химический состав, кристаллическая структура (параметры элементарной ячейки, пространственная группа, распределение атомов по позициям в структуре и данные об их заселенности).

Рентгенограммы для фазового анализа были получены на дифрактометре ДРОН-4 с микропроцессорной системой автоматизации на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Интервал сканирования по  $2\theta$  составлял  $23\text{--}130^\circ$  с шагом  $0,05^\circ$ , экспозицией 2 с. Образец помещали в плоскую вертикально расположенную вращающуюся кювету.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программного обеспечения PDWin и картотеки ICDD PDF-2. В этой же программе осуществляли профильный анализ и рассчитывали параметры ячейки. Расчеты проводили путем последовательного уточнения структурных параметров, при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений фактора соответствия —  $R_{\text{wp}}$  (%). На первом этапе уточняли шкальные факторы присутствующих в образце фаз, затем добавляли ноль детектора, параметры элементарных ячеек и профильные параметры  $W$ ,  $U$ ,  $V$ . В качестве исходных данных для уточнения использовали координаты атомов кристаллических структур, взятые из базы данных ICSD, параметры элементарной ячейки, рассчитанные для фаз данного образца, распределение атомов по позициям определяли с учетом данных по химическому составу МРСА.

После того как в составе композита были найдены силициды  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификации, для каждого типа были построены модели атомной структуры с использованием базы порошковых дифракционных данных ICSD PDF-2.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Фазовый состав.** Результат обработки рентгендифракционного профиля по методу Ритвельда показал, что исследуемый композит в литом состоянии имеет следующий фазовый состав: твердый раствор Nb с ОЦК структурой и силициды ниобия двух модификаций —  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  (тетр.) и  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  (гекс.) (рис. 1).

Для количественных расчетов использовали имеющиеся в базе данных корундовые числа нелегированных фаз силицидов ниобия и фазы  $\text{Nb}_{\text{тв. р-р}}$ . Количественная оценка, таким образом, проведена без учета изменения химического состава в результате легирования и является приблизительной.

Из найденных массовых соотношений фаз следует, что силициды ниобия на 75 % состоят из высокотемпературной гексагональной фазы  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  и на 25 % из низкотемпературной тетрагональной фазы  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  (см. таблицу).

После высокотемпературного отжига при  $1500^\circ\text{C}$  в течение 20 ч фазовый состав изменился:  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ <sub>тетр</sub> полностью перешел в  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ <sub>гекс</sub>, а массовая доля  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  возросла до 40 %.

Определяющее влияние силицида на прочностные характеристики материала ставит задачу исследовать особенности кристаллической структуры возможных модификаций силицида.

*Параметры структуры и количественные соотношения фаз Nb—Si композита*

Образец	Фаза Nb—Si композита	Параметры решетки, нм	Мас.%
Литой	Nb тв. р-р. (куб.)	$a = 0,3266$	65,7
	$\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ (гекс.)	$a = 0,7570, c = 0,5208$	26,5
	$\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ (тетр.)	$a = 0,6567, c = 1,1975$	7,8
После 20 ч отжига при $1500^\circ\text{C}$	Nb тв. р-р. (куб.)	$a = 0,3253$	59,6
	$\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ (гекс.)	$a = 0,7610, c = 0,5227$	40,4

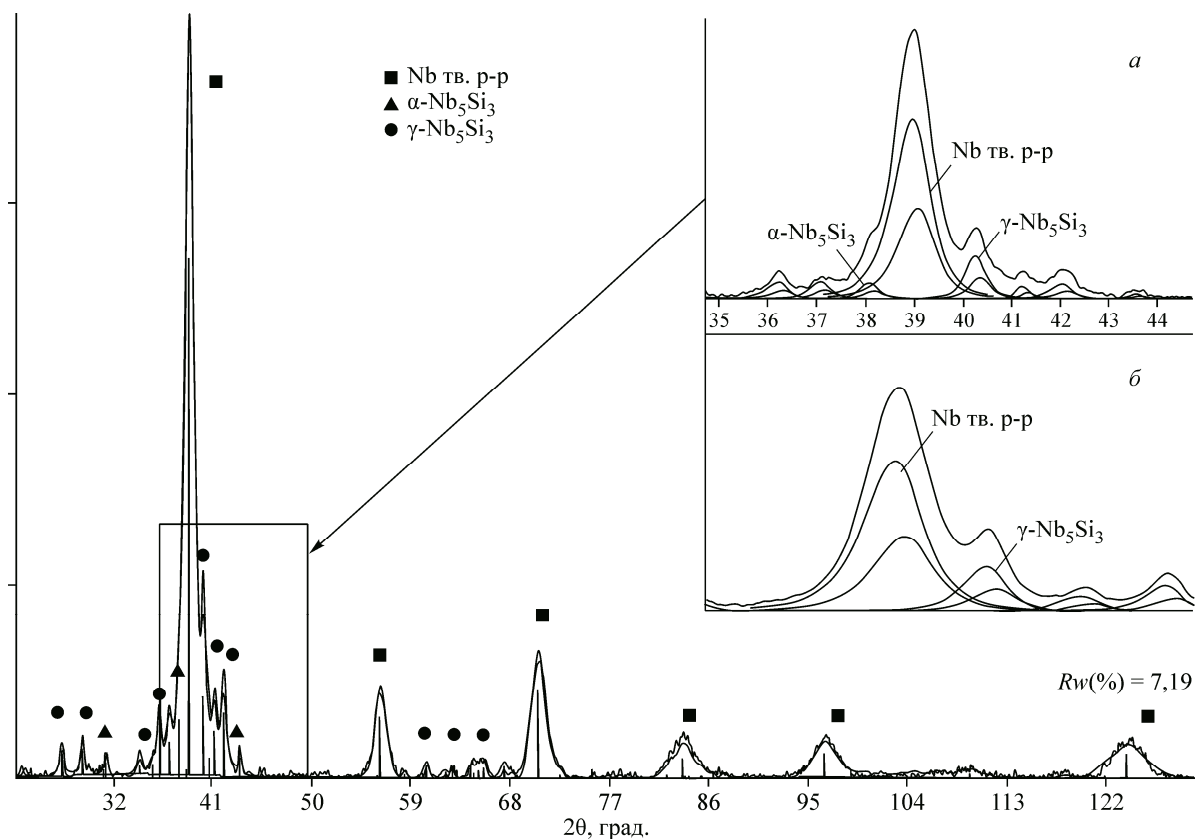


Рис. 1. Результат обработки рентгendifракционного профиля по методу полнопрофильного анализа Ритвельда: образец в литом состоянии (а), образец после термообработки при 1500 °С в течение 20 ч (б)

В эксперименте были получены две модификации —  $\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  (тетрагональная) и  $\gamma$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  (гексагональная). Рассмотрим особенности кристаллической структуры каждой из них.

**$\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  (тетр., пр. гр.  $I4/mcm$ ).** В структуре атомы Nb и Si занимают по две неэквивалентные позиции Уайкоффа: (4с и 16l) — Nb; (4а и 8h) — Si. Таким образом, элементарная ячейка содержит 32 атома. Вдоль оси с можно выделить два пакета атомных сеток А и В, где каждый пакет представлен четырьмя сетками. В первом пакете сетка 1А представлена атомами Nb1+Si1; сетка 2А — атомами Nb2; 3А — атомами Si2; 4А — атомами Nb2. Пакет В содержит такие же плоскости. Сетки 1А и 1В лежат в зеркальных плоскостях  $m_z$ , что приводит к идентичности сеток 2А и 4В, 3А и 3В, 4А и 2В (рис. 2).

**$\gamma$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  (гекс., структурный тип  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ).** В структуре  $\gamma$ -силицида атомы Nb занимают две неэквивалентные позиции (4d и 6g), а Si — одну (6g). Всего в элементарной ячейке содержится 16 атомов. Пространственная группа  $P6_3/mcm$  позволяет условно описать структуру с позиций плотнейшей упаковки. Так, согласно [15], структурный тип  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  действительно может быть описан как искаженная двухслойная ПУ атомов Si, где атомы Mn заполняют все тригонально-бипирамидальные пустоты и 2/3 искаженных октаэдров. При сравнении структуры  $\gamma$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  со структурой  $\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  можно также выделить два пакета атомных сеток А и В, но в данном случае каждый пакет представлен двумя сетками: первая представлена Nb1+Si, а вторая состоит из одних атомов Nb2 (рис. 3, а).

При сравнении структур в направлении [0001] становится заметно, что, в отличие от  $\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ , наличие пористого каркаса из пятивершинников Nb1Si<sub>5</sub> в  $\gamma$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ , которые образуют вдоль этого направления каналы (см. рис. 3, б), позволяет атомам углерода легко проникать в  $\gamma$ -структуру силицида и тем самым стабилизировать эту гексагональную модификацию. В работе [17] на примере изоструктурного  $\text{Si}_3\text{Mn}_5$  было подчеркнуто, что октаэдрические пустоты

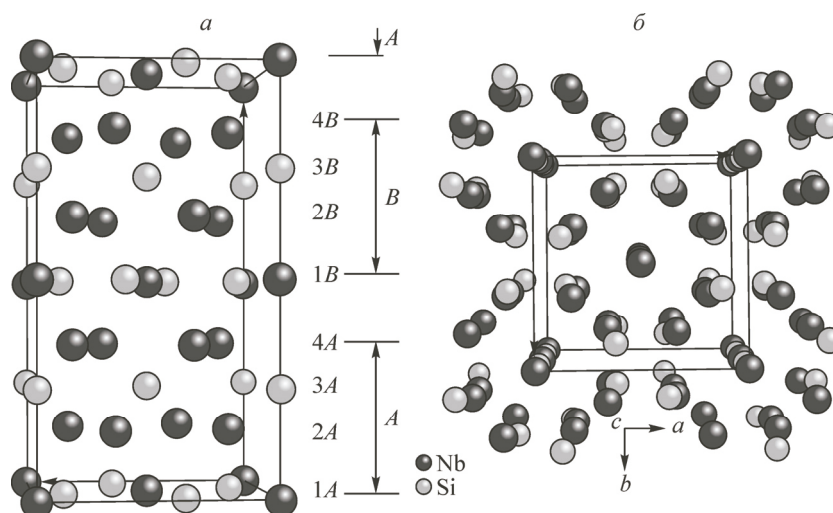


Рис. 2. Структура  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  (тетр.) по данным [ 8 ]: элементарная ячейка в плоскости  $b\text{—}c$  (вдоль направления  $[010]$ ) (а), элементарная ячейка в плоскости  $a\text{—}b$  (вдоль направления  $[001]$ ) (б)

в этих каналах могут заполняться атомами С, В и N. В  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  расстояние от центров этих пустот с координатами 000 и 00(1/2) до шести ближайших атомов Nb1 составляет 2,30 Å, что позволяет проникать в структуру атомам внедрения небольшого атомного радиуса, в частности углерода.

В этой связи уместно провести сравнение  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  с природным гексагональным композитом — зубной эмалью (рис. 4). Этот прочный материал представляет собой комбинацию минеральной армирующей компоненты и органической матрицы — коллагеновых волокон. Армирующий компонент — гидроксифторapatит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$  — составляет около 95 % состава всей эмали (см. рис. 4, а). В этом композите фосфаты кальция придают костям механическую прочность, твердость, жесткость и высокую сопротивляемость к сжимающим нагрузкам, а коллаген — некоторую эластичность и вязкость. Фторapatит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  кристаллизуется в про-

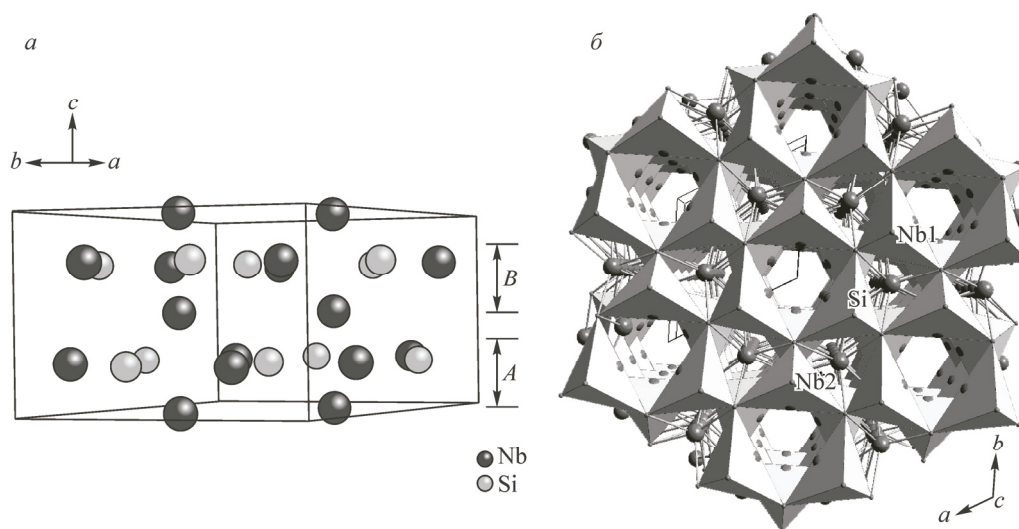


Рис. 3. Структура  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  по данным [ 16 ]: вид вдоль направления  $[11\bar{2}0]$  (а), вид вдоль направления  $[0001]$  (б); для визуализации каналов структуры во втором случае выделены полиэдры  $\text{Nb}_1\text{Si}_5$



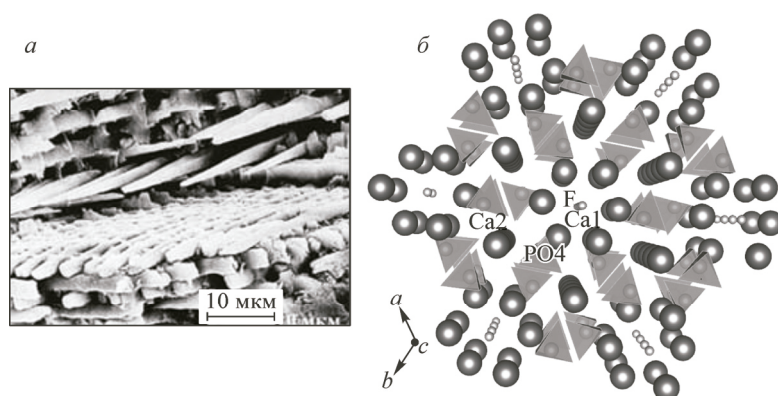


Рис. 4. Игольчатые кристаллы биологического апатита зубной эмали [ 20 ] (а), структура фторапатита  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ . Тетраэдры  $\text{PO}_4$  изображены в полиэдрическом аспекте, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  показаны в виде крупных шаров; малые шары — ионы  $\text{F}^-$ , располагающиеся в гексагональных каналах вдоль оси  $c$  (б). (Для построения использованы структурные данные работы [ 21 ])

странственной группе  $P6_3/m$  гексагональной сингонии с параметрами ячейки  $a = 0,937$  и  $c = 0,688$  нм. Характерной особенностью данной структуры является наличие в ней гексагональных каналов, в которых локализуются ионы  $\text{F}^-$  (см. рис. 4, б). Обилие изоморфных замещений в катионных позициях и неполная заселенность анионной позиции в каналах структуры приводит к нестехиометрическому, т.е. переменному химическому составу биологического апатита. Например, места ионов кальция могут занимать ионы стронция, магния, натрия или калия; фосфат-ионы частично замещены карбонат-ионами, а  $\text{F}^-$  замещается группой  $(\text{OH})^-$  [ 18, 19 ]. Именно поэтому невозможно говорить о точном химическом составе биологического апатита. Также известно, что для сохранения прочности эмали успешно используются фторсодержащие покрытия — лаки, удерживающие фтор в структуре зубной эмали.

Для силицида ниобия  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  можно предположить сходное внедрение стабилизирующих атомов. Известно, например, что гексагональные силициды переходных металлов VI группы — Cr, Mo, W — стабилизируются атомами бора [ 10 ].

Особенности кристаллического строения силицидов  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  и  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  в *in situ* композициях Nb—Si определяют механизмы фазовых превращений и главным образом механические свойства, в частности высокотемпературную жаропрочность и ползучесть. В зависимости от гомологической температуры деформация силицидов осуществляется либо дислокационным механизмом, либо диффузионным массопереносом. Оба механизма существенным образом зависят от топологии кристаллической структуры конкретного силицида и наличия в ней характерных дефектов.

В области низких гомологических температур ( $T \leq 0,5T_{\text{пл}}$ ) деформация ползучести осуществляется движением дислокаций. В этом случае скорость ползучести определяют наличие плоских дефектов в пакетах атомных сеток, антифазные границы, дислокационные реакции, строение ядра дислокаций в структурах силицидов  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  и  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ .

В условиях высоких гомологических температур ( $T > 0,5T_{\text{пл}}$ ), где основным механизмом ползучести является диффузионный, в отличие от тетрагональной модификации силицида, вертикальные каналы в гексагональной ячейке  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  являются путями облегченной диффузии атомов внедрения. По этой причине гексагональные силициды  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  могут обладать более низким сопротивлением деформации ползучести при сжатии [ 22, 23 ].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована кристаллическая структура композиционного материала на основе ниобия, упрочненного силицидами ниобия.

В составе литого образца определены следующие фазы: Nb тв. р-р. (куб.  $a = 0,3266$  нм),  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  (гекс.,  $a = 0,7570$  и  $c = 0,5208$  нм),  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  (тетр.,  $a = 0,6567$  и  $c = 1,1975$  нм). Силициды в литом состоянии на 75 % состоят из высокотемпературной гексагональной фазы  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  и на 25 % из низкотемпературной тетрагональной фазы  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ .

После высокотемпературного отжига в течение 20 ч при 1500 °С  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  полностью переходит в  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ , и массовая доля  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  в композите возрастает до 40 %.

Кристаллические структуры  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  и  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  образуют упаковку пакетов атомных сеток типа АВ, где слой атомов Nb+Si чередуется со слоями Nb и слоями Si. Структура гексагональной фазы имеет одномерные каналы, вытянутые в направлении  $\langle 0001 \rangle$ , в которых могут размещаться атомы внедрения, в частности углерод.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 9.4: Композиты на основе Nb—Si с повышенной стойкостью к окислению и коррозии ("Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года") [ 1 ].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – **34**, № 1. – С. 3 – 33.
2. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Елютин Е.С. // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. "Машиностроение". – 2011. – № SP2. – С. 38 – 52.
3. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е. // Авиационные материалы и технологии. – 2011. – № 4. – С. 25 – 31.
4. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Ефимочкин И.Ю. // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. "Машиностроение". – 2011. – № SP2. – С. 164 – 173.
5. Тимофеева О.Б., Колодочкина В.Г., Шванова Н.Ф., Нейман А.В. // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 1. – С. 60 – 64.
6. Светлов И.Л. // Материаловедение. – 2010. – № 9-10. – С. 18 – 38.
7. Светлов И.Л., Кузьмина Н.А., Нейман А.В., Исходжанова И.В., Карпов М.И., Строганова Т.С., Коржов В.П., Внуков В.И. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2015. – **79**, № 9. – С. 1294.
8. Кочержинский Ю.А., Юпко Л.М., Шишкин Е.А. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1980. – С. 206 – 211.
9. Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Бодак О.И., Харченко О.И., Мясникова Е.А. // Неорганические материалы. – 1981. – **17**, № 12. – С. 2207 – 2210.
10. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. – М.: Металлургия, 1979.
11. Nowotny H., Berg U. // Huttenmanische Monatshefte. – 1965. – **Bd110**. – S. 171 – 180.
12. Bewlay B.P., Briant C.L., Jackson M.R. Deformation mechanisms in niobium silicide-based composites. – Brown University, 2001. – P. 23.
13. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 5. – С. 60 – 70.
14. Пуцаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. – М.: Геоинформмарк, 2000.
15. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. – М.: Наука, 1977.
16. Самсонов Г.В., Неупор В.С., Ермакова В.А. // Журн. неорганической химии. – 1958. – **3**, № 3. – С. 868 – 871.
17. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. – М.: Изд-во "Мир", 1977. – **2**. – С. 372 – 373.
18. Goryaeva A.M., Urusov V.S., Eremin N.N. Bulletin: Moscow University Geology, 2013. – **68**, Iss. 6. – P. 368 – 379.
19. Goryaeva A.M., Urusov V.S., Eremin N.N. // Europ. J. Mineralogy. – 2013. – **25**, N 6. – P. 947 – 955.
20. Дорожкин С. // Наука и жизнь. – 2004. – № 5. – С. 40 – 43.
21. Sudarsanan K., Mackie P.E., Young R.A. // Mater. Res. Bull. – 1972. – **7**. – P. 1331 – 1338.
22. Bewlay B.P., Briant C.L., Jackson M.R., Subramanian P.R. // 15 Internat. Plansee Seminar. Reulte. – 2001. – **1**. – P. 404 – 419.
23. Bewlay B.P., Briant C.L., Sylven E.T., Jackson M.R. // Mat. Res. Symp. Proc. – 2003. – **753**. – P. 321 – 326.