

УДК 669.017

Н.А. Кузьмина¹, Е.И. Марченко², Н.Н. Еремин², Д.А. Якушев²

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ВНЕДРЕНИЯ
В ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ
СИЛИЦИДОВ НИОБИЯ Nb₅Si₃
МЕТОДАМИ АТОМИСТИЧЕСКОГО
КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-2-2

Методами атомистического компьютерного моделирования исследовалась геометрия окружения примесных атомов углерода в кристаллических структурах α -, β - и γ -модификаций Nb₅Si₃. Рассчитана энергия структуры силицидов при разных концентрациях элемента внедрения углерода для α -, β - и γ -модификаций Nb₅Si₃. Рассчитывалось влияние различных концентраций примеси на параметры структуры. На основании рассчитанных значений энергии и параметров структуры дана оценка пределу растворимости углерода в этих силицидах.

Ключевые слова: ниобий-кремниевые естественные композиционные материалы, жаропрочные сплавы, компьютерное моделирование, предел растворимости, сверхъячейка.

N.A. Kuzmina¹, E.I. Marchenko², N.N. Eremin², D.A. Yakushev²

**THE STUDY OF DEFECTS INTRODUCTION
IN POLYMORPHIC MODIFICATIONS
OF NIOBIUM SILICIDE Nb₅Si₃
BY THE METHODS OF ATOMISTIC
COMPUTER SIMULATION**

Methods atomistic computer simulations we study the geometry of the environment of impurity atoms of carbon in the crystal structures of α -, β - and γ -Nb₅Si₃ modifications. The calculated energy structure of the silicides with different concentrations of the element implementation of carbon for α -, β - and γ -Nb₅Si₃ modifications. Calculated the effect of different concentrations of impurities on the parameters of the structure. On the basis of calculated values of energy and structure parameters estimation of the solubility limit of carbon in these silicides.

Keywords: niobium-silicon natural composite materials, superalloys, computer modeling, solubility limit, super cell.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова [Lomonosov Moscow State University]; e-mail: neremin@geol.msu.ru

Введение

Создание жаропрочных сплавов нового поколения предполагает переход от никелевых высоколегированных жаропрочных сплавов к интерметаллидным естественно-композиционным сплавам на основе системы Nb–Si [1, 2]. Основными фазами данного композита являются: пластичная матрица твердого раствора ниобия и армирующая

фаза силицида ниобия Nb_5Si_3 . Новые сплавы имеют на 20–25% меньшую плотность, чем никелевые сплавы: 7,2–7,5 вместо 8,9–9,2 г/см³ – для никелевых жаропрочных сплавов; более высокую рабочую температуру: 1350 вместо 1150°C.

В настоящее время Nb–Si сплавы находятся в стадии доработки составов в направлении повышения их жаростойкости и устойчивости к окислению, сопротивления ползучести [3–8]. Проводятся экспериментальные исследования по влиянию легирующих компонентов на эти свойства [3–8].

Помимо легирующих компонентов большое влияние на фазовую стабильность, структуру силицида и свойства композита в целом оказывают также нежелательные примеси внедрения, такие как углерод, кислород, азот. Они могут входить в небольших количествах, попадая в композит вместе с шихтовыми материалами или в процессе производства.

Согласно бинарной диаграмме состояния Nb–C в твердом растворе ниобия при эвтектической температуре (2330°C) растворяется 5,8% (атомн.) углерода, а при комнатной температуре растворимость углерода снижается до 10⁻²–10⁻³% (атомн.). Поэтому можно считать, что весь углерод полностью растворен в силициде [9].

Экспериментальные исследования тройной системы Nb–Si–C проводились в 1970-х гг. при изучении явления сверхпроводимости [10]. Показано, что от содержания углерода в составе тройной системы Nb–Si–C зависит устойчивость той или иной полиморфной модификации Nb_5Si_3 . По результатам эксперимента растворимость углерода при температуре 1073 К в низкотемпературной модификации α - Nb_5Si_3 (структурный тип Cr_3B_3) меньше 0,5% (атомн.). Высокотемпературная β -модификация (структурный тип Mo_5Si_3) стабилизируется при содержании углерода 0,5–4,0% (атомн.), γ -фаза с гексагональной структурой (структурный тип Mn_5Si_3) гомогенна при содержании углерода 4–6% (атомн.). При более высоком содержании углерод образует самостоятельную фазу NbC (структурный тип NaCl).

По результатам испытаний образцов Nb–Si композитов отмечается [11–15] экспериментально наблюдаемое различие скоростей высокотемпературной ползучести композитов, армированных γ - Nb_5Si_3 или α - Nb_5Si_3 силицидами. Показано, что силицид γ - Nb_5Si_3 с гексагональной кристаллической структурой имеет на порядок большую скорость стационарной ползучести на сжатие, чем тетрагональный силицид α - Nb_5Si_3 при тех же условиях испытания (1200 и 1350°C). Такая разница обусловлена различными атомными механизмами высокотемпературной деформации ползучести этих силицидов. Экспериментально установлена фазовая нестабильность композита с гексагональной модификацией силицида, так как при термообработке в этом силициде образуется оксид гафния.

Наряду с экспериментальными исследованиями применяются также методы математического моделирования структур и свойств фазовых составляющих композита [16]. В последние десятилетия произошел качественный скачок быстродействия компьютеров, что дало возможность заменять сложный физический эксперимент вычислительным. Методами атомно-молекулярного конструирования решаются задачи прогнозирования вероятности существования и устойчивости кристаллической структуры широкого круга соединений для заданного химического состава, в заданных условиях температур и давлений. Это мощный инструмент современного исследования реальных структур, в том числе с применением потенциалов межатомного взаимодействия.

Знание оптимального набора межатомных потенциалов позволяет корректно описать все свойства кристалла, функционально с ними (свойствами) связанные, получить неизвестную информацию о структурах и свойствах, теоретически определить изменение параметров структуры при различных значениях температуры и давления без проведения сложных и дорогостоящих экспериментов [17, 18].

Поскольку от содержания примесей углерода зависит структурный тип силицида и свойства композита в целом, то целью данной работы является исследование энергетических эффектов, связанных с растворением углерода в кристаллических структурах трех модификаций силицидов Nb₅Si₃ методами атомистического моделирования. Важно объяснить с кристаллохимических позиций растворимость углерода в структуре силицидов ниобия, оценить предел растворимости и сопоставить результаты теоретических расчетов с данными эксперимента. В свою очередь это позволит судить о надежности методик расчета, что даст возможность использовать их в дальнейшем, надежно прогнозировать свойства материала, разумно ограничивая объем экспериментальных исследований.

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») [2].

Материалы и методы

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ. Изучение твердых растворов внедрения в силицидах производилось полуэмпирическими методами с использованием программного продукта GULP (General Utility Lattice Program) [19]. Полуэмпирические методы не требуют рассмотрения внутриатомных взаимодействий, ограничиваясь лишь межатомными. С учетом сильно выраженного ковалентного характера межатомных взаимодействий в изучаемых структурах, заряды на атомах считались нулевыми, а для описания химического связывания использовали короткодействующий потенциал вида Морзе

$$V(r)=D[\exp(-2\sigma(r-r_0))-2\exp(-\sigma(r-r_0))],$$

где r – расстояние между атомами, нм; D – энергия разрыва связи между атомами, эВ; σ – параметр мягкости, нм⁻¹; r_0 – длина связи между атомами, нм.

Такое упрощение существенно облегчает вычислительную задачу поиска минимума структурной энергии системы. В данном исследовании наиболее устойчивая конфигурация отвечает минимуму энергии межатомного взаимодействия.

Для моделирования твердого раствора внедрения выбраны сверхъядейки оптимально больших размеров, состоящие из атомов, не связанных между собой никакими операциями симметрии, кроме трансляций (пространственная группа $P1$). Снятие условий локальной симметрии обусловлено реальной структурой твердого раствора внедрения, допускающей атомные смещения. Метод сверхъядеек (при содержании нескольких сотен атомов) дает возможность приблизиться к статистическому распределению атомов внедрения.

Устойчивость структуры кристалла в реальных условиях определяется свободной энергией Гиббса:

$$G=E-TS,$$

где E – энтальпия (const); T – температура, К; S – энтропия.

Наиболее устойчивой будет являться структура, обладающая наименьшей свободной энергией Гиббса при заданных значениях температуры. Таким образом, фаза с минимальным статическим значением энергии может считаться наиболее стабильной.

Визуализацию оптимизированных структур осуществляли с помощью программы Diamond.

Результаты и обсуждение

Для моделирования вхождения атомов углерода в структуры Nb_5Si_3 сконструированы сверхъединицы различной размерности: $3 \times 3 \times 5$ (1440 атомов) – для $\alpha-Nb_5Si_3$, $4 \times 4 \times 3$ (1536 атомов) – для $\beta-Nb_5Si_3$, содержащие приблизительно равное число атомов и имеющие сопоставимые параметры элементарных ячеек, и $3 \times 3 \times 5$ – для $\gamma-Nb_5Si_3$ (720 атомов). Для корректного сравнения полученные затем значения энергии Гиббса пересчитаны на одну формулу соединения.

Разработанная ранее согласованная модель потенциалов межатомного взаимодействия для пар атомов (табл. 1) позволила воспроизвести структурные характеристики исследуемых модификаций Nb_5Si_3 с точностью до 3% [20]. Оптимизированные элементарные ячейки и атомные плоскости для каждой из модификаций представлены на рис. 1.

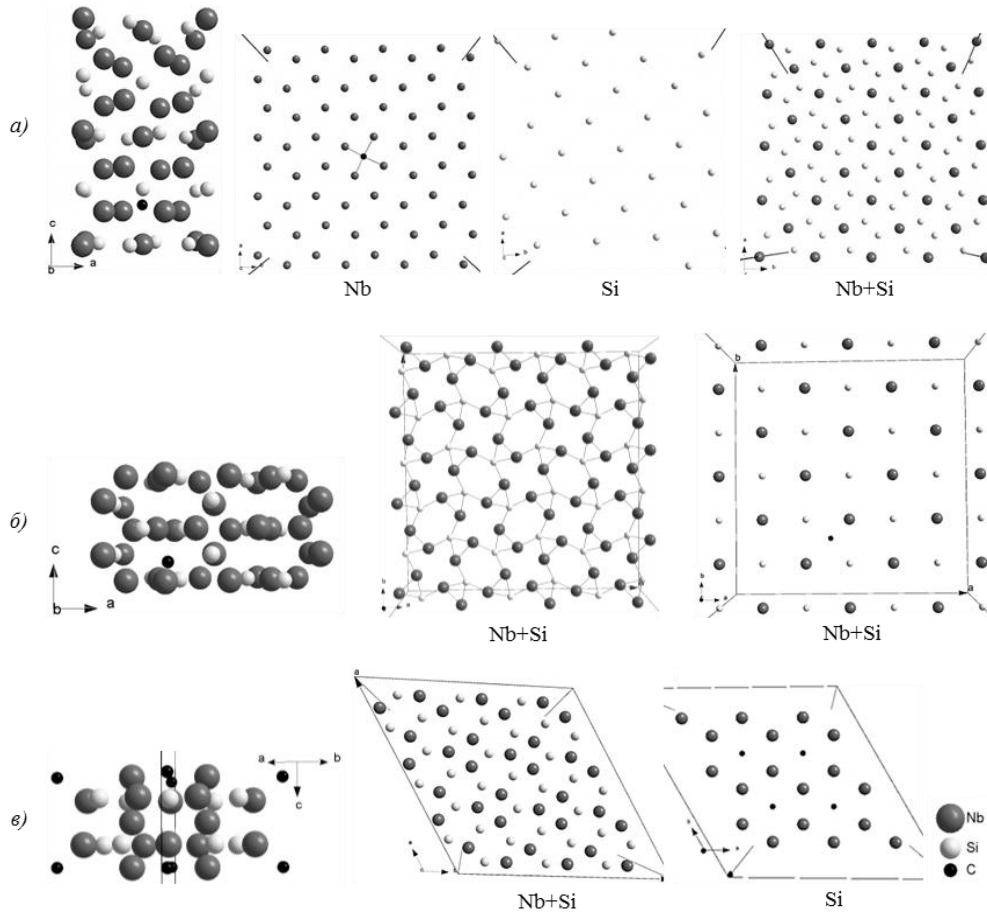


Рис. 1. Оптимизированная структура силицидов: *a* – $\alpha-Nb_5Si_3$; *b* – $\beta-Nb_5Si_3$; *c* – $\gamma-Nb_5Si_3$. Слева направо: фрагмент суперъединицы с оптимизированной структурой, развернутый в направлении оси *c*, чередующиеся атомные сетки в плоскости осей *a* и *b*

Таблица 1

Параметры* потенциалов Морзе межатомного взаимодействия, используемые при расчетах

| Пара атомов | D , эВ | σ , нм ⁻¹ | r_0 , нм |
|-------------|----------|-----------------------------|------------|
| Nb–Nb | 0,3501 | 0,10706 | 0,3556 |
| Nb–Si | 0,535195 | 0,2575885 | 0,2688328 |
| Si–Si | 0,233629 | 0,1679402 | 0,2350483 |
| Nb–C | 0,040515 | 0,2238074 | 0,2330894 |
| Si–C | 0,669525 | 0,1918172 | 0,1107142 |
| C–C | 0,341557 | 0,1924411 | 0,1112259 |

* D – энергия разрыва связи между атомами, σ – параметр мягкости, r_0 – длина связи между атомами.

Примесные атомы внедрения углерода помещались в исследуемые силициды в наиболее выгодные с энергетической точки зрения кристаллографические позиции в структуре. Концентрация примесных атомов варьировалась на сверхъячейку для α - Nb_5Si_3 : 1–9 атомов углерода, что соответствует 0,07–0,63% (атомн.); для β - Nb_5Si_3 : 1–10 атомов углерода, что соответствует 0,065–0,65% (атомн.); для γ - Nb_5Si_3 : 1–80 атомов углерода, что соответствует 0,137–10,99% (атомн.) на сверхъячейку. Для сравнения различных методик расчеты проводили как с возможностью варьирования параметров элементарных ячеек, так и в ячейках с фиксированным объемом. Расчеты в сверхъячейках с фиксированным объемом позволяют оценить энергетические эффекты при различных концентрациях примеси (рис. 2). Расчеты с возможностью варьировать параметры ячейки позволяют определить полиэдрическое окружение атома внедрения и наблюдать возможные искажения структуры при изменении концентрации примеси (рис. 3). В табл. 2 приведены значения энергии Гиббса, вычисленные с применением обоих режимов расчета. Показано, что оба метода приводят к схожим результатам.

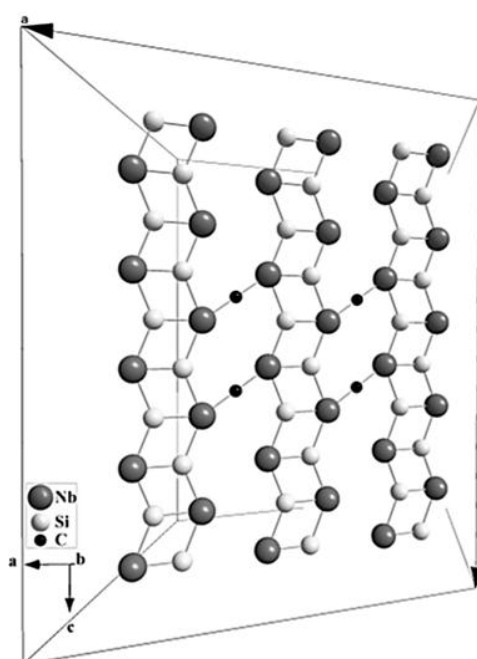


Рис. 2. Атомная сетка структуры гексагонального силицида Nb_5Si_3 в плоскости осей a и c . Черным цветом отмечены атомы углерода, которые, внедряясь в пустоты структуры, формируют одномерный дефект вдоль оси c

Таблица 2

Значения энергии Гиббса для α - Nb_5Si_3 в зависимости от выбора режима расчетов

| Число атомов углерода в сверхъячейке | Расчет энергии Гиббса (G), эВ (в пересчете на одну формулу соединения Nb_5Si_3) | |
|--------------------------------------|---|---|
| | с фиксированным объемом | с возможностью варьировать параметры ячейки |
| 0 | -30,24 | -30,29 |
| 1 | -30,26 | -30,29 |
| 2 | -30,26 | -30,30 |
| 4 | -30,26 | -30,30 |
| 8 | -30,30 | -30,33 |
| 9 | -30,30 | -30,35 |

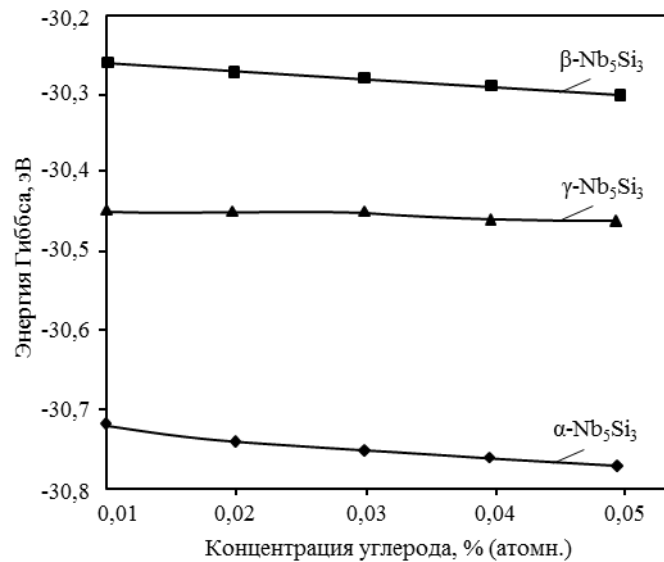


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса (в пересчете на одну формулу соединения Nb₅Si₃) при вхождении атомов-примесей углерода в структуры α-, β- и γ-Nb₅Si₃ с фиксированным объемом

По данным моделирования [16] определены наиболее энергетически выгодные позиции для атомов углерода в структуре полиморфных модификаций силицида ниобия Nb₅Si₃ (табл. 3). Поскольку атомы углерода имеют меньший радиус, чем атомы вмещающей структуры, то они занимают позиции в междоузлиях решетки основного вещества.

Занимая наиболее энергетически выгодное положение в структуре полиморфных модификаций силицида ниобия Nb₅Si₃ (табл. 3), углерод стремится занять позицию в окружении атомов ниобия.

Таблица 3

Наиболее энергетически выгодные позиции для атомов углерода в структуре полиморфных модификаций силицида ниобия Nb₅Si₃

| Силицид | Позиция углерода в структуре (x; y; z) | Координационный полиэдр | Объем координационного полиэдра, нм ³ | Плотность, г/см ³ |
|-----------------------------------|--|-------------------------|--|------------------------------|
| α-Nb ₅ Si ₃ | 0,969; 0,891; 0,467 | Тетраэдр Nb | 0,00398 | 7,15 [21] |
| β-Nb ₅ Si ₃ | 0,286; 0; 0,971 | Тетраэдр Nb | 0,00402 | 7,11 [22] |
| γ-Nb ₅ Si ₃ | 0; 0; 0 | Октаэдр Nb | 0,01642 | 7,06 [23] |

В структуре тетрагональных силицидов атомы углерода занимают пустоты в тетраэдрическом окружении атомов Nb – с объемом ~0,004 нм³. В гексагональном силициде углерод занимает более просторные пустоты в окружении из 6 атомов Nb – с объемом ~0,016 нм³. Занимая пустоты каркаса структуры, углерод образует твердый раствор внедрения, формируя дефектную структуру.

Структуру α-модификации можно представить как трехслойный пакет: слой Nb+Si; ниобиевый и кремниевый слой. Углерод стремится к комфортному для себя окружению атомами ниобия, поэтому располагается в ниобиевом слое структуры (рис. 1, а).

Структура β-силицида наиболее плотная из всех (табл. 3), ее также можно представить как чередование слоев: Nb+Si и Nb+Si с различным взаимным расположением атомов в слое. Структура не имеет чисто ниобиевого слоя, поэтому атому углерода приходится располагаться в пустотах между атомными слоями – для достижения

энергетически выгодного для себя положения в окружении атомов ниобия из одного и другого слоя структуры (рис. 1, б).

Структуру гексагонального силицида можно также представить, как чередование ниобиевого и ниобий-кремниевого слоев. Ожидаемо, атомы углерода располагаются в ниобиевом слое, занимая пустоты каркаса, в окружении 6 атомов ниобия (рис. 1, в). Данный вид пустот располагается вдоль оси Z структуры, и, занимая их, атомы углерода формируют одномерный дефект вдоль этого направления (рис. 2).

Вхождение примесей углерода в малых концентрациях (0,01% (атомн.)) атомов углерода на формулу соединения стабилизирует структуру всех модификаций Nb_5Si_3 , что сопровождается понижением свободной энергии Гиббса $\Delta G_{273\text{ К}}$ (рис. 3).

Для гексагональной модификации динамика понижения энергии Гиббса $\Delta G_{273\text{ К}}$ с ростом концентрации примеси менее выражена, чем для тетрагональных структур. Дальнейшее повышение концентрации углерода (в данных расчетах – до 0,05% (атомн.) на формулу соединения) следующим образом сказывается на изменении энергии Гиббса: для тетрагональных модификаций энергия слабо снижается, в то время как для гексагонального силицида – изменяется незначительно.

Вхождение углерода в структуру силицидов сопровождается изменением объемов сверхъячеек относительно беспримесных модификаций (рис. 3).

В тетрагональных модификациях силицида атомы углерода образуют изолированные дефекты, что приводит к уменьшению объема кластера в результате равномерного сжатия структуры по всем геометрическим параметрам.

Для α -модификации Nb_5Si_3 при увеличении концентрации углерода с 0,01 до 0,05% (атомн.) степень сжатия уменьшается и смену сжатия ячейки на расширение следует ожидать при концентрации 0,06% (атомн.) атомов углерода на формулу соединения, что может являться пределом насыщения по углероду для этой модификации.

Для β -модификации Nb_5Si_3 (рис. 4) при достижении концентрации 0,04% (атомн.) атомов углерода на формулу соединения, сжатие сменяется нарастающим расширением, что также может свидетельствовать о приближении точки насыщения по углероду для этой модификации.

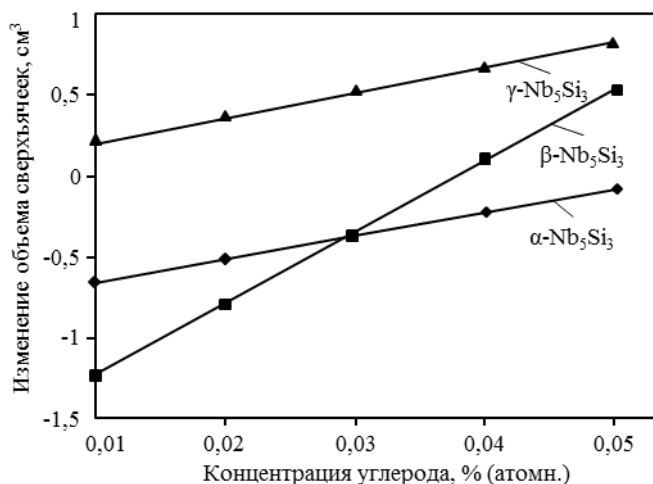


Рис. 4. Изменение объемов сверхъячеек при вхождении атомов углерода в структуры относительно беспримесных модификаций

Что касается гексагональной модификации Nb_5Si_3 , то при любой концентрации углерода происходит увеличение объема структуры путем увеличения параметра c , вследствие вхождения примеси углерода в пустоты структуры, формирующие каналы

вдоль оси *c*. Пределом насыщения $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ может служить емкость каналов, экспериментально определенная как 4–6% (атомн.), что соответствует заполнению атомами углерода половины всех гексагональных пустот структуры.

Гексагональная модификация силицида имеет принципиально иной тип дефектов, так как примеси углерода, заполняя пустоты канала, формируют одномерный дефект структуры, что может быть причиной механических напряжений в данном направлении.

Заключения

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. В структуре тетрагональных модификаций углерод образует изолированные дефекты и понижает энергию Гиббса, оказывая при низких концентрациях стабилизирующее воздействие на обе тетрагональные модификации, что сопровождается уменьшением объема кластера в результате равномерного сжатия по всем геометрическим параметрам.

2. Растворимость углерода в соединении $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ выше, чем в β -модификации силицида. Предельная концентрация углерода, стабилизирующего структуру:

- 0,7% (атомн.) для $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3\text{C}_{0,06}$;
- 0,5% (атомн.) для $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3\text{C}_{0,04}$.

3. Примеси углерода стабилизируют структуру $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ и формируют одномерный дефект вдоль направления *c*. Вхождение углерода в пустоты канала приводит к заметному росту геометрического параметра вдоль оси *c*, что может привести к существенным механическим напряжениям в этом направлении структуры.

Предельная концентрация углерода для гексагональной модификации определяется емкостью пустот канала и составляет для $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3\text{C}_{0,5}$: 6% (атомн.).

4. Вывод о растворимости углерода в α - и γ -силициде подтверждает результаты эксперимента Савицкого [10].

Вывод о низкой растворимости углерода в $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ согласуется с кристаллохимическим анализом структуры. и не подтверждает результаты эксперимента Савицкого при температуре 1023 К.

Созданные атомные кластеры с оптимизированной структурой (суперячейки) являются основой для дальнейшего исследования процессов замещения в более сложных составах, приближенных к реальным композитам, и для перехода от методов полупырического атомистического моделирования к методам «из первых принципов» – квантово-химических расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Академик РАН Евгений Николаевич Каблов о настоящем и будущем ВИАМ и отечественного материаловедения // Российская академия наук: офиц. сайт. URL: <http://www.ras.ru/news/shownews.aspx?id=824e2453-383e-4d9e-b78d-87c9f7bf16ee> (дата обращения: 05.12.2017).
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si композиты // Материаловедение. 2010. №9–10. С. 18–38.
4. Светлов И.Л., Кузьмина Н.А., Нейман А.В. и др. Влияние скорости кристаллизации на микроструктуру, фазовый состав и прочность in-situ композита Nb/Nb₅Si₃ // Известия Российской академии наук. Сер.: Физическая. 2015. Т. 79. №9. С. 1294–1299.

5. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Nb–Si-композиты // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. №SP2. С. 164–173.
6. Тимофеева О.Б., Колодочкина В.Г., Шванова Н.Ф., Нейман А.В. Исследование микроструктуры высокотемпературного естественно композиционного материала на основе ниобия, упрочненного интерметаллидами силицида ниобия // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 60–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-60-64.
7. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Паэгле С.В., Карачевцев Ф.Н. Исследование высокотемпературной прочности *in-situ*-композитов на основе Nb, армированных монокристаллическими волокнами α -Al₂O₃ // Авиационные материалы и технологии. 2016. №3. С. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-53-59.
8. Лощинин Ю.В., Дмитриева В.В., Пахомкин С.И., Размахов М.Г. Теплофизические свойства компактированных композитов системы Nb–Si в диапазоне температур от 20 до 1400°C // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2. С. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-41-49.
9. Семенов В.Е., Пилипенко Н.Н. Морфология карбидных фаз в эвтектических сплавах, полученных направленной кристаллизацией // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2007. №4. С. 143–148.
10. Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Бодак О.И. и др. Система ниобий–кремний–углерод // Неорганические материалы. 1981. Т. 17. №12. С. 2207–2210.
11. Bewlay B.P., Briant C.L., Sylven E.T., Jackson M.R. The effects of substitutional additions on creep behavior of tetragonal and hexagonal Nb–Silicides // Materials Research Society Symposium Proceedings. 2003. Vol. 753. P. 321–326.
12. Subramanian P.R. et al. Compressive creep behavior of Nb₅Si₃ // Scripta Metallurgica et Materialia, 1995. Vol. 32. No. 8. P. 1227–1232.
13. Bewlay B.P., Briant C.L., Sylven E.T., Jackson M.R. The Effects of Substitutional Additions on Creep Behavior of Tetragonal and Hexagonal Nb–Silicides // MRS Proceedings. 2002. P. 753. DOI: 10.1557/PROC-753-BB5.24.
14. Kim W., Tanaka H., Hanada S. Effect of W Alloying and NbC Dispersion on Hight Temperature Strength at 1773 K and Room Temperature Fracture Toughness in Nb₅Si₃/Nb In-situ Composites // Materials Transactions. 2002. Vol. 43. No. 6. P. 1415–1418.
15. Song Zhang, Xiping Guo. Alloying effects on the microstructure and properties of Nb–Si based ultrahigh temperature alloys // Intermetallics. 2016. Vol. 70. P. 33–44.
16. Каблов Е.Н., Кузьмина Н.А., Еремин Н.Н., Светлов И.Л., Нейман А.В. Атомные модели структуры силицидов ниобия в *in-situ* композитах Nb–Si // Журнал структурной химии. 2017. №3. С. 564–570.
17. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М.: ГЕОС, 2012. 428 с.
18. Муромцев Н.А., Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Кузьмина Н.А. Теоретический кристаллохимический анализ пустот в кристаллических структурах полиморфных модификаций Nb₅Si₃ // Сб. 8-й Всерос. конф. «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург, 2016. С. 100–101.
19. Gale G.D., Gle J.D. GULP: A computer program for the symmetry adapted simulation // Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 1997. Vol. 93 (4). P. 629–637.
20. Якушев Д.А., Кузьмина Н.А., Еремин Н.Н., Марченко Е.И. Особенности кристаллических структур силицидов ниобия, содержащих примеси углерода и бора по данным суперкомпьютерных расчетов // Сб. Тез. Всесоюз. ежегод. семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 145.
21. Aronsson B. The crystal structure of Mo₅Si₃ and W₅Si₃ // Acta Chemica Scandinavica. 1955. No. 9. P. 1107–1110.
22. Kocherzhinsky Yu.A., Yupko L.M., Shishkin E.A. The Nb–Si phase diagram // Russian Metallurgy. 1980. Vol. 11. P. 206–211.
23. Schachner H., Cerwenka E., Nowotny H. Neue Silizide vom M₅Si₃-Typ mit D 88-Struktur // Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. 1954. Vol. 85. P. 245–245.