

УДК 621.762.222

*И.Ю. Ефимочкин¹, Н.А. Кузьмина¹, Д.В. Гращенков¹,
И.Л. Светлов¹, А.П. Бобровский¹*

СИНТЕЗ СИЛИЦИДА НИОБИЯ МЕТОДОМ ГИБРИДНОГО ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-54-63

Рассмотрена возможность синтеза силицида ниобия методом электроискрового плазменного спекания из бинарной смеси элементарных порошков, полученной механическим легированием. Проведен рентгенофазовый анализ синтезированных образцов силицида ниобия, методами сканирующей электронной микроскопии исследована их микроструктура, микрорентгеноспектральным анализом проведена оценка элементного состава. Проведенный рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал возможность получения стабильного тетрагонального α - Nb_5Si_3 и гексагонального γ - Nb_5Si_3 , стабилизированного атомами внедрения углерода. Исследована стабильность полученных образцов силицидов ниобия при воздействии температуры 1500°C в течение 10 ч.

Ключевые слова: высокотемпературные материалы, композиционные материалы, система Nb–Si, силицид ниобия, механическое легирование, синтез, искровое плазменное спекание, структура.

*I.Yu. Efimochkin¹, N.A. Kuzmina¹, D.V. Graschenkov¹,
I.L. Svetlov¹, A.P. Bobrovkiy¹*

NIOBIUM SILICIDE SYNTHESIS BY SPARK PLASMA SINTERING OF COMPOSITE POWDERS

The possibility of niobium silicide synthesis by the spark plasma technique from a binary mixture of mechanical alloyed elemental powders is considered. The X-ray phase analysis of the synthesized samples of niobium silicide was carried out, their microstructure were investigated by the methods of scanning electron microscopy, and X-ray microscopic analysis were used to evaluate the elemental composition. The performed X-ray phase analysis of the synthesized samples demonstrated the preparation of stable tetragonal α - Nb_5Si_3 and hexagonal γ - Nb_5Si_3 , stabilized by intercalation of carbon atoms. The stability of obtained samples of niobium silicide under 1500°C for 10 h was investigated.

Keywords: high-temperature materials, composite materials, Nb–Si system, niobium silicide, mechanical alloying, synthesis, spark plasma sintering, structure.

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

Введение

Создание объектов новой техники, определяющих передовой научно-технический уровень, в значительной степени обусловлено наличием новых конструктивных материалов. Несмотря на успехи теоретического и практического материаловедения последних лет, проблема создания материалов, соответствующих требованиям объектов новой техники, стоит сейчас не менее остро, чем 30–40 лет назад [1–3].

Одной из альтернативных возможностей смены используемых в настоящее время никелевых жаропрочных сплавов являются естественные *in situ* композиты, получаемые методом направленной кристаллизации расплава, и керамические композиционные материалы на основе металлов IVB, VB и VIB групп Периодической системы элементов [4].

Структура большинства жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов представляет собой гетерогенные сплавы, основой которых являются высоколегированные твердые растворы [5]. Во многих сплавах на основе тугоплавких металлов, содержащих повышенное количество примесей внедрения, образуются избыточные фазы типа карбидов, силицидов, нитридов и других соединений, которые также способствуют упрочнению сплавов. Силициды переходных элементов Me_5Si_3 (5:3) имеют высокие температуры плавления в интервале 2500–2800 К и низкую плотность. Среди бинарных систем «тугоплавкий металл–кремний» стабильность между силицидом и металлом обнаруживают только три системы: Nb_5Si_3 , Re_5Si_3 и W_5Si_3 , однако с точки зрения сочетания наибольшей температуры плавления и наименьшей плотности выгодно отличается соединение Nb_5Si_3 [5–7].

Ниобиевые композиты начали интенсивно разрабатывать в 1990-х годах фирмы GE, Rolls-Royce Corporation, Allison Advanced Development Company, а также университеты в Японии. Наиболее перспективными для производства лопаток современных газовых турбин являются композиты на основе легированных эвтектик системы Nb–Si с температурой плавления $\sim 1750^\circ\text{C}$ и плотностью 6,6–7,4 г/см³, применение которых позволит поднять рабочие температуры до 1350°C . Сплавы системы Nb–Si состоят из твердого раствора металла и силицидных фаз Nb_5Si_3 и/или Nb_3Si [8–15].

Однако получение таких материалов, особенно для деталей сложной формы (лопаток), весьма затруднительно по ряду причин, основными из которых являются высокая температура кристаллизации и химическая активность расплавов, а также низкое сопротивление окислению. Одним из путей решения данной проблемы является использование методов порошковой металлургии, в частности механического легирования.

Механическое легирование – процесс, используемый в порошковой металлургии и позволяющий получать материалы различных составов в виде порошка. Суть процесса механического легирования заключается в «холодной» сварке с последующим размолотом компонентов шихты, осуществляемым в высокоэнергетических шаровых мельницах. В качестве шихтовых компонентов могут использоваться как элементарные порошки металлов, так и порошки лигатур, а также порошки различной керамики (оксиды, карбиды, нитриды и т. д.). Для процесса механического легирования используют шаровые мельницы высокоэнергетического типа с высоким содержанием рабочих тел (шаров), такие как планетарные мельницы, аттриторы и т. д. Конечный продукт, получаемый в результате механического легирования, – порошок, состоящий из композиционных гранул с гомогенным распределением всех компонентов по объему. Процесс механического легирования широко используют фирмы Special Metals Corporation, Plansee GmbH и Dour Metal S.A. для производства дисперсноупрочненных материалов на основе железа и никеля марок ODM751, PM1000, PM2000, PM3030, MA956, MA957, MA754, MA758, MA760 и MA6000, используемых в авиационной, автомобильной и энергетической отраслях промышленности. Процесс механического легирования также используется для производства сплавов специального назначения – например, торированного вольфрама для ламп накаливания. Таким образом, используя процесс механического легирования, можно получать сплавы сложного состава на основе тугоплавких металлов, минуя процесс плавления и проблемы, возникающие при его проведении. В работах [16, 17] показана возможность получения ниобиевых *in situ* композитов различного состава методом механического легирования с последующей консолидацией полученного порошка горячим прессованием. Однако при введении в состав материала кремния для образования силицидов, являющихся основной упрочняющей фазой в *in situ*

композитах системы Nb–Si, очень трудно, а зачастую просто невозможно контролировать структурную модификацию таких силицидов и их объемное содержание. Эта проблема решается введением в шихту заранее полученных силицидов в нужном количестве и требуемой модификации в виде порошка. Таким образом, вопрос разработки способов получения порошка силицида ниобия становится весьма актуальным.

В данной статье рассматривается процесс получения силицидов ниобия Nb₅Si₃ различных модификаций методом механического легирования с последующим гибридным электроискровым плазменным спеканием с целью использования последнего при разработке составов новых высокотемпературных композиционных материалов на основе ниобия, упрочненных силицидами ниобия (Nb₅Si₃).

Материалы и методы

Образцы бинарного состава Nb–Si со стехиометрическим соотношением компонентов, соответствующим составу силицида Nb₅Si₃, получены методом механического легирования с последующим гибридным искровым плазменным спеканием. В качестве исходных компонентов использовали порошок ниобия марки Н6М (ТУ48-4-284-73) и порошок кремния. Порошок кремния получали размолотом металлического кремния марки Кр-00 (ГОСТ 2169-69) в шаровой мельнице. Получение порошков состава Nb-Si методом механического легирования, сушку порошков и их последующую консолидацию путем гибридного искрового плазменного спекания проводили по двум вариантам, технологические особенности которых представлены в таблице. Отличительной чертой этого процесса является то, что нагревание консолидированного материала происходит путем пропускания электрического тока. Процесс механического легирования осуществляли в планетарной мельнице РМ 400, а искровое плазменное спекание – на установке Н-НР D 25-SD, FAST/SPS (фирма FCT, Германия) с индукционным нагревом.

Полученные образцы подвергли термической обработке в вакуумной печи электросопротивления СНВГ-4/22 при температуре 1500°C в течение 2, 4, 6, 8 и 10 ч. Температуру отжига выбирали исходя из того, что образование эвтектики происходит при температуре >1700°C, а предполагаемый диапазон рабочих температур составляет 1300–1350°C. Таким образом, для исследования стабильности полученных образцов выбрана температура 1500°C.

Микроструктуру консолидированных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi SU 8010.

Оценку элементного состава проводили методом микрорентгеноспектрального анализа на установке X-MaxN фирмы Oxford Instruments.

Технологические особенности получения силицида Nb₅Si₃

Процесс	Вариант I	Вариант II
Механическое легирование	В стаканах, облицованных карбидом вольфрама, в этиловом спирте	В стаканах, облицованных карбидом вольфрама, в этиловом спирте
Сушка порошка	На воздухе	В вакууме – в сушильном шкафу VD 23 фирмы BNDER, оснащенный вакуумной химической станцией PC 3004 VAIRIO
Искровое плазменное спекание	В среде аргона в графитовой пресс-форме	В графитовой пресс-форме с вставленными проставками из молибденовой фольги толщиной 150 мкм

Структурный и количественный анализ полученных образцов осуществлен методом порошковой рентгенографии на установке ДРОН-4 в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Для получения рентгеновского дифракционного спектра съемку проводили с шагом 0,02 градуса и экспозицией 3 с в диапазоне углов $2\theta=20\text{--}70$ градусов. Анализ дифракционных спектров проведен методом полнопрофильного анализа Ритвельда с итерационной процедурой минимизации отклонения между экспериментальной и рассчитанной рентгенограммами. В качестве модельного образца для уточнения дифракционного профиля взят набор структурных данных следующих фаз: Nb, Nb_3Si , $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$, $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$, гексагональной модификации $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ и NbO [18]. При уточнении дифракционного профиля варьировали следующие величины: параметры фона и элементарной ячейки, а также параметры расчета полуширины пиков для описания профиля каждой фазы.

Результаты и обсуждение

Согласно фазовой диаграмме (рис. 1) в системе Nb–Si могут существовать следующие соединения: Nb_5Si_3 , Nb_3Si , NbSi_2 . Причем силицид Nb_5Si_3 может быть представлен в двух модификациях: α -тетрагональной, низкотемпературной и стабильной; β -тетрагональной, но высокотемпературной и метастабильной. Известно также, что при наличии примесей углерода стабилизируется гексагональная γ -модификация [19].

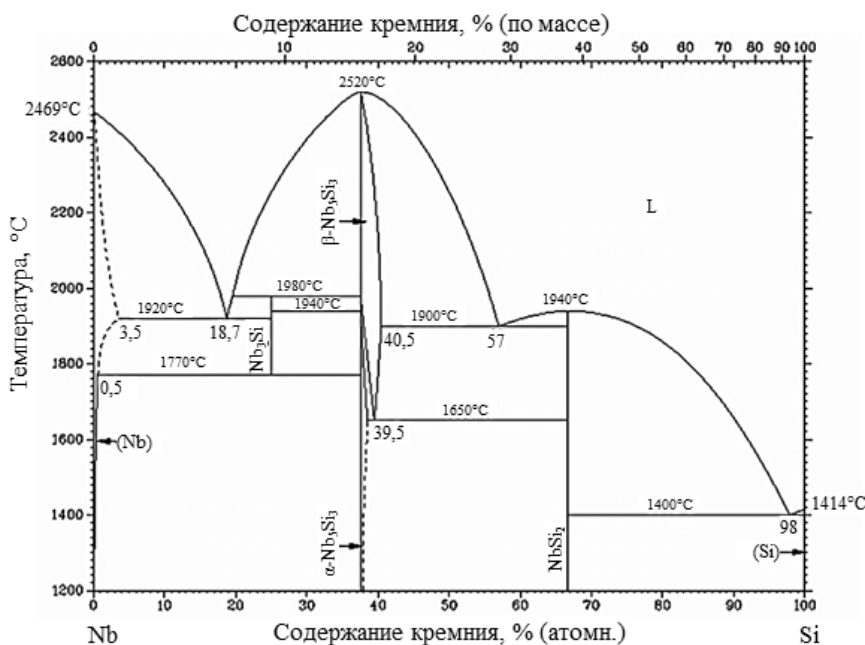


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Nb–Si

Исследования микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии компактных образцов из соединения Nb_5Si_3 , полученных по разным вариантам, показали наличие двух фазовых областей, различающихся по контрасту: темно-серой и серой; черные участки соответствуют порам (рис. 2). В образце, полученном по варианту I, обе фазы присутствуют приблизительно в равных долях и имеют размер 1–8 мкм. В образце, полученном по варианту II, светло-серая фаза занимает промежутки между частицами темно-серой фазы размером 10–30 мкм, которая явно преобладает.

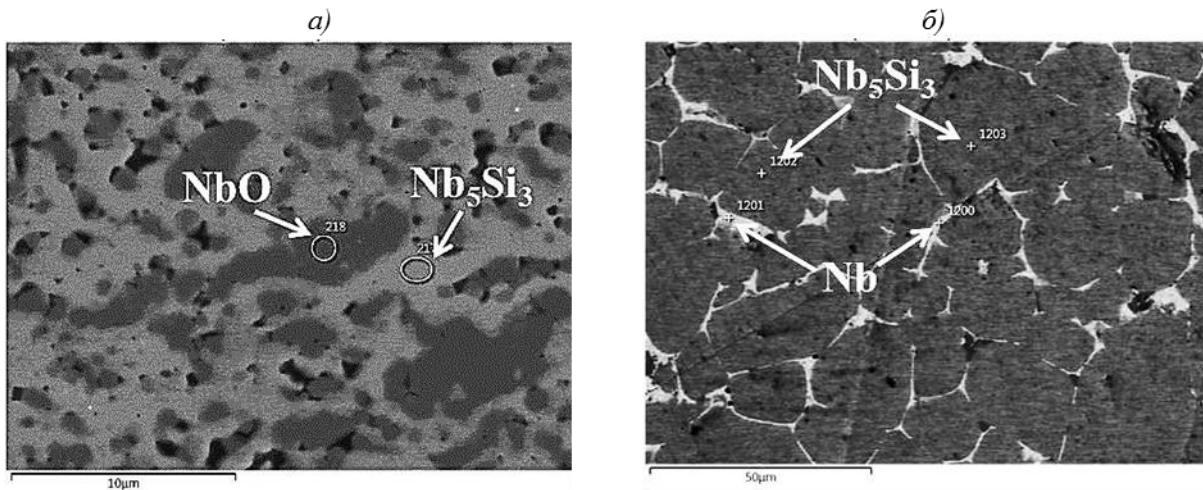


Рис. 2. Микроструктура компактных образцов из соединения Nb_5Si_3 , полученных по вариантам I (а) и II (б)

Для определения химического состава фаз проведен микрорентгеноспектральный анализ. Для образца, полученного по варианту I, результаты исследования показали наличие в серой области 59,8% (атомн.) ниобия и 33,2% (атомн.) кремния, а также присутствие 5,5% (атомн.) кислорода, 1,1% (атомн.) железа и 0,4% (атомн.) вольфрама. Результаты анализа темно-серой области показали наличие всего двух элементов – ниобия и кислорода (51,6 и 49,2% (атомн.) соответственно). Поскольку наличие кремния в данной области составило всего 0,2% (атомн.), то им можно пренебречь. Таким образом, предварительно можно идентифицировать серую область как силицид ниобия Nb_5Si_3 , а темно-серую – как оксид ниобия NbO , наличие в силициде примесей железа и вольфрама объясняется намолотом материала шаров мельницы (железо) и рабочей емкости – стакана (вольфрам), присутствие кислорода объясняется окислением порошка во время сушки.

Для образца, полученного по варианту II, результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что серая область содержит ~36% (атомн.) кремния и 64% (атомн.) ниобия, а белые включения: ~15% (атомн.) кислорода и 85% (атомн.) ниобия или ~3% (атомн.) кремния и 97% (атомн.) ниобия. Таким образом, компактный образец, полученный по этому режиму, состоит из силицида ниобия Nb_5Si_3 (серая область) и ниобия (светло-серые промежутки между частицами силицида). Поэтому можно сделать вывод, что по варианту II процесс синтеза силицида ниобия проходит наиболее полно, а непрореагировавшие компоненты порошка кремния и ниобия остаются в образце в неизменном (неокисленном) состоянии.

Рентгенофазовый анализ образца композита системы Nb–Si показал (рис. 3, а), что в таких образцах, полученных методом механического легирования и последующего гибридного искрового плазменного спекания по варианту I, основными фазами являются две модификации силицида ниобия Nb_5Si_3 : гексагональная (56% по массе) и тетрагональная низкотемпературная (12% по массе), а также оксид ниобия кубический NbO (32% по массе). Окисление части ниобия до оксида NbO произошло на этапе сушки смеси порошков Nb и Si на воздухе. Образование гексагональной модификации силицида ниобия Nb_5Si_3 наряду с тетрагональной произошло в процессе искрового плазменного спекания в среде аргона в графитовой пресс-форме. По-видимому, графит пресс-формы в виде атомов углерода попал в структуру силицида ниобия и стабилизировал гексагональную модификацию.

В образцах из композита системы Nb–Si, полученных по варианту II, весь силицид ниобия Nb_5Si_3 представлен только α -тетрагональной низкотемпературной модификацией (90% по массе), а другие две фазы – это непрореагировавшие ниобий и кремний (рис. 3, б).

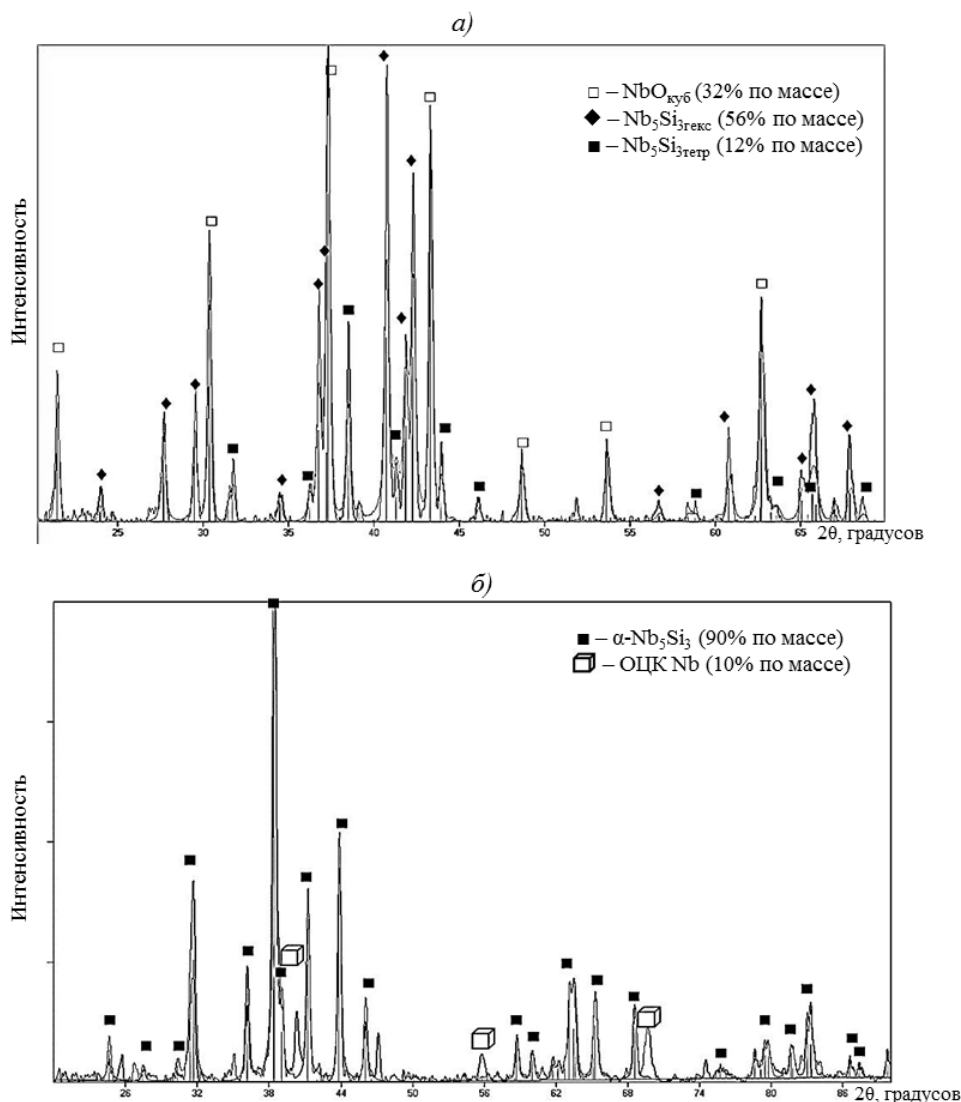


Рис. 3. Дифрактограммы образцов из композита системы Nb–Si, полученных по вариантам I (а) и II (б)

Из работы [20] известно, что растворимость углерода (при температуре 800°C) в низкотемпературной модификации $\alpha\text{-}Nb_5Si_3$ не превышает 0,5% (атомн.), в то время как γ -фаза с гексагональной структурой стабильна при содержании углерода 4–6% (атомн.). Различная растворимость примесей углерода в структурах α - и $\gamma\text{-}Nb_5Si_3$ обусловлена структурными особенностями этих модификаций. Из сравнения рис. 4, а и 4, б видно, что структура силицида $\gamma\text{-}Nb_5Si_3$ имеет незаполненные шестигранные каналы вдоль направления $\langle 0001 \rangle$, (рис. 4, а), формируемые атомами ниобия, в которых и располагаются атомы углерода, при этом плотность гексагонального силицида составляет $7,06 \text{ г/см}^3$. В отличие от гексагонального силицида $\gamma\text{-}Nb_5Si_3$, модификация $\alpha\text{-}Nb_5Si_3$ имеет более высокую плотность $7,10 \text{ г/см}^3$ (рис. 4, б) и на порядок более низкий предел растворимости

как углерода, так и других примесей (азота и кислорода), образующих в структуре данной модификации изолированные дефекты внедрения, которые оказывают негативное влияние на высокотемпературные механические свойства [19–22]. Данные МРСА также подтверждают различную растворимость примесей (в данном случае кислорода) в силицидах α - Nb_5Si_3 (1,0–1,4% атомн.) и γ - Nb_5Si_3 (5,5–6% атомн.).

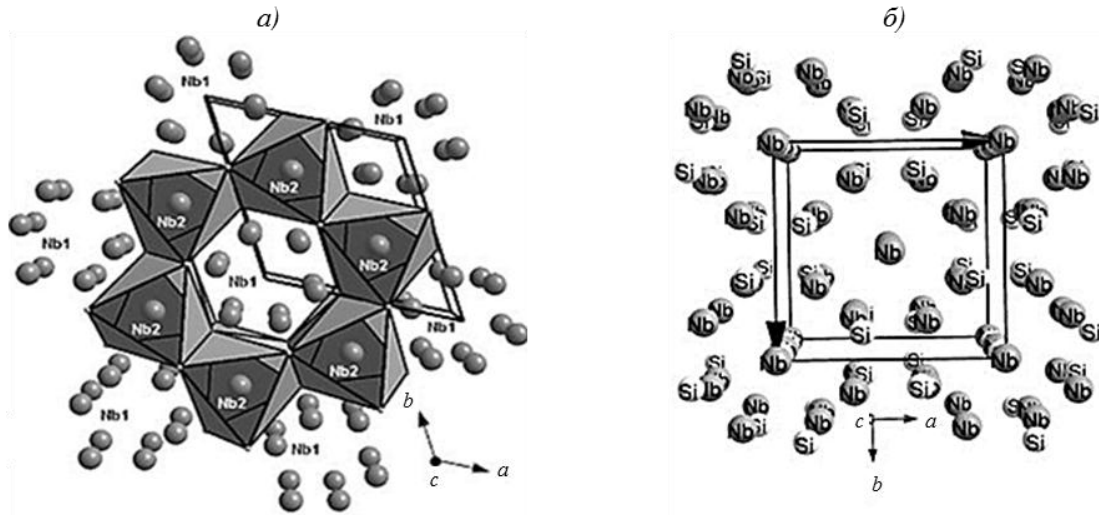


Рис. 4. Структуры силицидов γ - Nb_5Si_3 (*a* – перпендикулярно направлению $\langle 0001 \rangle$) и α - Nb_5Si_3 (*b* – перпендикулярно направлению $\langle 001 \rangle$):

a – выявлены полиэдры Nb2 (кремний в вершинах полиэдров) для визуализации каналов структуры; *b* – элементарная ячейка

Для исследования стабильности структуры полученного по варианту I силицида ниобия, образцы подвергали отжигу при 1500°C в вакууме в течении 2, 4, 6, 8 и 10 ч. Микроструктура образцов композита системы Nb–Si после различной продолжительности термообработки представлена на рис. 5.

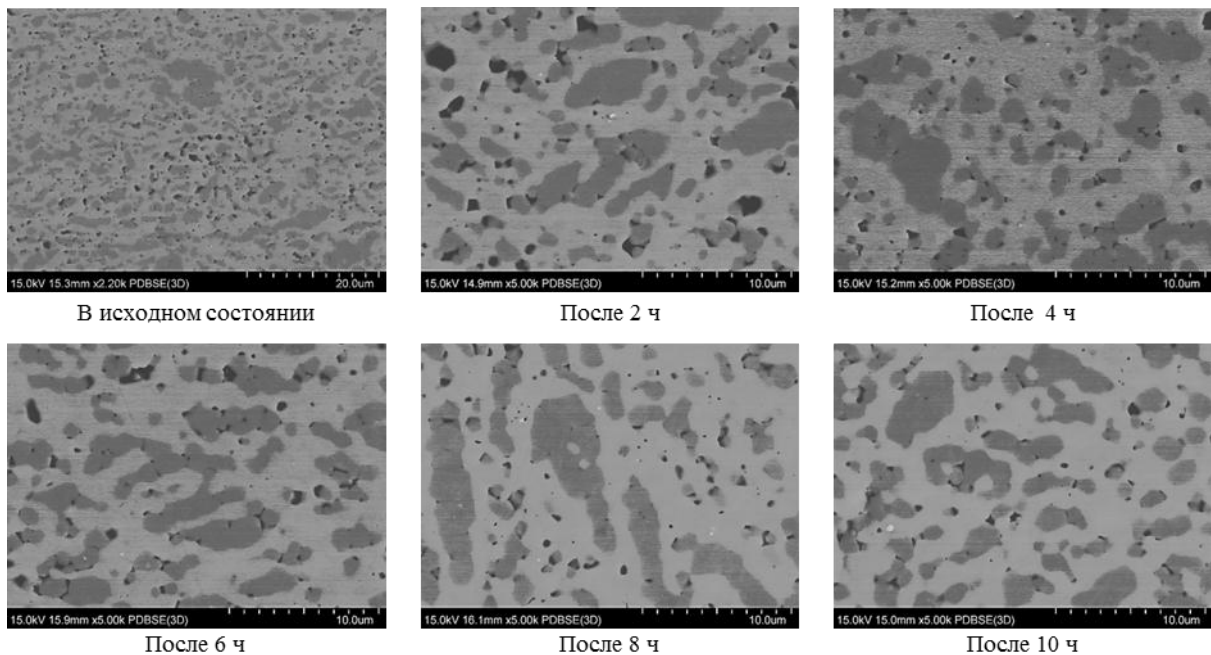


Рис. 5. Микроструктура образцов из композита системы Nb–Si, полученного по варианту I, после различной продолжительности термообработки при 1500°C

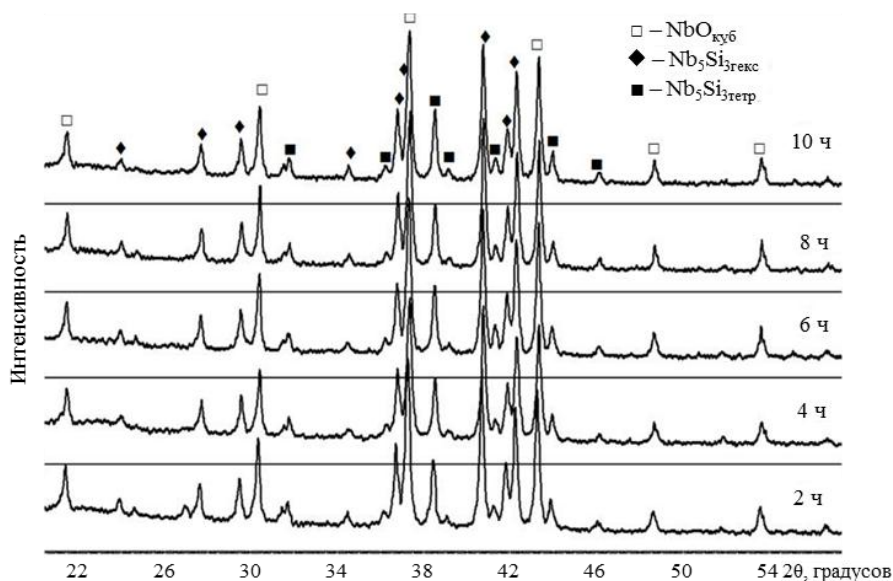


Рис. 6. Сравнение дифрактограмм образцов из композита системы Nb–Si с разной продолжительностью термообработки при 1500°C

Видно, что с увеличением продолжительности термической обработки микроструктура образца не претерпевает видимых превращений, стабильность фазового состава при термообработке подтверждается также при сравнении дифрактограмм, снятых порошковым методом (рис. 6).

Заключения

Методом механического легирования с последующим гибридным электроискровым плазменным спеканием получены соединения тугоплавких металлов, минуя процесс плавления.

Изменение условий получения фазы силицида позволило контролировать и получать ту или иную структурную модификацию конечного продукта – армирующей фазы силицида, определяющей прочностные свойства всего композита системы Nb–Si. Проведенные исследования позволили получить армирующую фазу силицида в двух структурных модификациях – стабильную тетрагональную (α -Nb₅Si₃) и гексагональную (γ -Nb₅Si₃), стабилизированную атомами внедрения углерода.

Наличие углерода в синтезированном силициде ниобия объясняется использованием при гибридном искровом плазменном спекании графитовой пресс-формы, из которой и происходит диффузия углерода в синтезируемый материал. Проставки из молибденовой фольги толщиной 150 мкм, вставленные в графитовую пресс-форму, изолировали синтезируемый материал силицида от материала пресс-формы и позволили получить чисто тетрагональный силицид.

В процессе сушки механически легированной порошковой смеси со стехиометрическим соотношением компонентов, соответствующим составу силицида Nb₅Si₃, а также при ее последующем спекании методом гибридного искрового плазменного спекания происходит взаимодействие ниобия с кислородом воздуха и образование NbO_{куб} вследствие увеличения удельной поверхности полученных композиционных гранул.

Для сокращения времени контакта механически легированной порошковой смеси с воздухом необходимо сушку порошка проводить в инертной атмосфере или вакууме, а последующее хранение осуществлять в герметичной закрытой таре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
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. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 19–35.
4. Кузьмина Н.А., Бондаренко Ю.А. Исследование фазового состава и структуры ниобий-кремниевых композитов, полученного методом направленной кристаллизации в жидкометаллическом охладителе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №5 (41). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-3-3.
5. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si композиты // Материаловедение. 2010. №9–10. С. 18–38.
6. 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.
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 (42). С. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-53-59.
8. Chang K.M., Bewley B.P., Sattley J.A., Jackson M.R. Cold-Crusible Directional Solidification of Refractory Metal-Silicide Eutectics // Journal of Metals. 1992. Vol. 44. No. 6. P. 59.
9. Subramanian P.R., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M. Development of Nb-based Advanced Intermetallic Alloys for Structural Application (Overview) // Journal of Metals. 1996. Vol. 48. No. 1. P. 33–38.
10. Jackson M.R., Bewley B.P., Rowe R.G., Skelly D.W. Lipsitt High Temperature Refractory Metall-Intermetallic Composites // Journal of Metals. 1996. Vol. 48. No. 1. P. 39–44.
11. Bewley B.P., Levandovsky J.J., Jackson M.R. Refractory Metall-Intermetallic in Situ Composites for Aircraft Engine (Overview) // Journal of Metals. 1997. Vol. 49. No. 8. P. 44–67.
12. Bewley B.P., Jackson M.R., Subramanian P.R. Processing High Temperature Refractory Metall-Silicide in Situ Composites (Overview) // Journal of Metals. 1999. Vol. 51. No. 4. P. 32–36.
13. Bewley B.P., Jackson M.R., Zhao J.C., Subramanian P.R. A Review of Very-High-Temperature Nb-Silicide-based Composites // Metallurgical and Materials Transactions. 2003. Vol. 34A. No. 10. P. 2043–2052.
14. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных сплавов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №5. С. 13–26.
15. Светлов И.Л., Кузьмина Н.А., Заводов А.В., Зайцев Д.В. Термическая стабильность поверхностей раздела между ниобиевой матрицей и γ -Nb₅Si₃ силицидом в композите на основе системы Nb–Si // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №8 (68). С. 28–37. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-28-37.
16. Светлов И.Л., Абузин Ю.А., Власенко С.Я., Ефимочкин И.Ю. и др. Высокотемпературные ниобиевые композиты, упрочненные силицидами ниобия // Журнал функциональных материалов. 2007. Т. 1. №2. С. 48–53.
17. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Севостьянов Н.В. Композиционные материалы на основе тугоплавких металлов // Конструкции из композиционных материалов 2016. №4. С. 16–23.

18. Кузьмина Н.А., Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Якушев Д.А. Исследование дефектов внедрения в полиморфных модификациях силицидов ниобия Nb_5Si_3 методами атомистического компьютерного моделирования // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №1 (61). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-2-2.
19. 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.
20. Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Бодак О.И., Харченко О.И., Мясникова Е.А. Система ниобий–кремний–углерод // Неорганические материалы. 1981. Т. 17. №12. С. 2207–2210.
21. Кузьмина Н.А., Еремин Н.Н., Марченко Е.И., Светлов И.Л. и др. Пути диффузии примесей внедрения в силициде ниобия Nb_5Si_3 различных полиморфных модификаций // Кристаллография. 2017. №4. С. 21–35.
22. 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. 27–37.