

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАРОК МОЛИБДЕНА

С.В. Литовченко, В.М. Береснев¹, Т.В. Малыхина, Л.В. Гравнова

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

¹Научный физико-технологический центр МОНУ и НАНУ (Харьков)

Украина

Поступила в редакцию 24.06.2011

Микроструктура подложки во многом определяет механические и коррозионные свойства композитов металл-защитное покрытие. Для предотвращения недопустимых изменений необходимо знать, как она меняется в ходе технологического процесса формирования покрытия. Исследовали рекристаллизацию пруткового молибдена марок МЧ и МЧВП. Отжиг при относительно невысоких температурах активизирует собирательную рекристаллизацию, а при 1800 °С уже весома и вторичная рекристаллизация. Полученные результаты для молибдена МЧВП хорошо согласуются с известными данными для литого молибдена, а для молибдена МЧ – со спеченным порошком.

Ключевые слова: молибден, микроструктура, отжиг, рекристаллизация, зерно.

Мікроструктура підкладки багато в чому визначає механічні та корозійні властивості композитів метал-захисне покриття. Для запобігання неприпустимих змін необхідно знати, як вона змінюється в ході технологічного процесу формування покриття. Досліджували рекристалізацію пруткового молібдену марок МЧ і МЧВП. Відпал при відносно невисоких температурах активує збиральну рекристалізацію, а при 1800 °С вагомою вже є вторинна рекристалізація. Отримані результати для молібдену МЧВП добре узгоджуються з відомими даними для литого молібдену, а для молібдену МЧ – для спеченого порошку.

Ключові слова: молібден, мікроструктура, відпал, рекристалізація, зерно.

The microstructure of base determines mechanical and corrosive properties of metal – protective coating compositions. To prevent the impermissible changes of microstructure of base it is necessary to know how it changes during the technological process of coating forming. The recrystallization of molybdenum twig grade MP and MPVM were investigated. Collective recrystallization activates and takes place at the temperature below 1500 °С, and if temperature larger than 1800 °С then secondary recrystallization becomes substantial. The obtained results coincide with the known data for the cast molybdenum (MPVM molybdenum) and for the sintered powder molybdenum (MP molybdenum).

Keywords: molybdenum, microstructure, annealing, recrystallization, grain.

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературная обработка является одним из важнейших этапов технологического воздействия на различные конструкционные и функциональные материалы для придания им необходимых свойств. Примерами такого воздействия являются разнообразные виды термообработки металлов и сплавов (отжиг, закалка, нормализация и др.), различные процессы их технологической обработки (нанесение функциональных покрытий, ковка, горячая штамповка, экструзия, выращивание монокристаллов).

Одним из широко распространенных способов обеспечения требуемых эксплуатационных свойств металлов является формирование на поверхности изделий защитных

функциональных покрытий. Диффузионные защитные покрытия среди таких покрытий составляют весьма весомую часть, что определяется экономичностью и технологичностью данной методики [1 – 3]. Поскольку микроструктура подложки во многом определяет механические и коррозионные свойства получаемого композита металл-покрытие, для предотвращения недопустимых изменений свойств необходимо знать, как она меняется в ходе технологического процесса формирования покрытия, и с учетом этого корректировать технологию нанесения покрытия.

Молибден является одним из самых распространенных в науке и технике тугоплавких металлов [4, 5], он находит применение

в электровакуумной технике, электроламповом производстве, а также при изготовлении нагревательных элементов. Для высокотемпературного применения молибденовых изделий в окислительных атмосферах его поверхность защищают от коррозии функциональными покрытиями, самыми распространенными из которых являются силицидные покрытия [6 – 8].

Наиболее приемлемой и простой методикой формирования силицидных покрытий на молибдене является диффузионное насыщение [9]. Известны попытки связать скорость роста силицидных слоев на молибдене с размером зерна молибденовой подложки. Расчеты и экспериментальные результаты показали увеличение скорости насыщения при измельчении зерна основы. Объяснялось это существенным приростом площади межзеренных границ и определяющим вкладом зернограницной диффузии кремния. Поскольку при высокотемпературной эксплуатации перераспределение фаз происходит также преимущественно за счет зернограницной диффузии, представляет интерес описание влияния зеренной структуры покрытия, во многом определяемой условиями формирования, на процессы перераспределения фаз при эксплуатации изделий. Первой частью этой задачи является исследование влияния условий высокотемпературной обработки на зеренную структуру силицидов.

В данной работе было изучено исследование рекристаллизации пруткового молибдена разных промышленных марок.

ОСОБЕННОСТИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОЛИБДЕНА

Процесс рекристаллизации молибдена и его влияние на механические свойства исследованы достаточно подробно [10]. Поскольку молибден изоморфен при всех температурах, его микроструктура определяется исключительно характером предшествующих воздействий: особенностями литья, кристаллизации, термомеханической обработки. Известные данные [11], полученные для литого молибдена и представленные на рис. 1, показывают связь между временем, температурой и величиной деформации (17, 33, 59 и 89%) в начальной и конечной стадиях рекри-

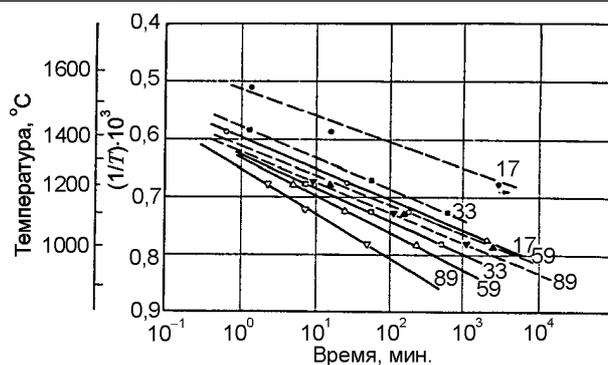


Рис. 1. Рекристаллизация молибдена после прокатки [11]: степень обжатия в % указана около линий; сплошные линии – начало, пунктирные – окончание рекристаллизации.

сталлизации. Как и для других металлов, температура рекристаллизации молибдена зависит от времени выдержки и степени обжатия.

Температура и время в области, расположенной ниже и левее кривых начала рекристаллизации, определяют границу холодной обработки молибдена. В работе [11] отмечается, что если молибден подвергается прокатке, ковке, деформации или другому виду обработки давлением при температуре, времени и степени обжатия, не превышающих соответствующих величин, определяемых положением кривых начала рекристаллизации, то получается структура, состоящая из вытянутых зерен, свойственная нагартованному состоянию. Аналогично, режимы горячей обработки определяются значениями времени и температуры в области, расположенной выше и правее рекристаллизационных кривых.

При исследовании влияния продолжительности отжига на размер зерна после рекристаллизации обнаружена заметная разница в росте зерен для литого и спеченного молибдена (рис. 2). Спеченный молибден обладает устойчивой величиной зерна при нагреве по крайней мере до 1700 °С, лишь при 1800 °С наблюдается рост зерен. Нормальный рост зерна в литом молибдене гораздо заметнее, причем достаточно быстро (спустя 100 мин. при 1525 °С или 10 мин. при 1700 °С или 1800 °С) образуется очень грубая структура с зернами неправильной формы. Такой характер роста зерен объясняется вторичной рекристаллизацией. Авторы работы [11] связывают найденное различие в характере роста зерен с содержанием кислорода и углерода в исследованных образцах.



Рис. 2. Изотермический рост зерна молибдена [11].

Говоря о механических свойствах молибдена, авторы [11] отмечают, что в исходном состоянии образцы обоих сортов (и литого, и спеченного) являются хрупкими. Улучшение пластичности молибдена наблюдается только после деформации и только при наличии однородной мелкозернистой структуры. Данные механических испытаний (рис. 3) показывают, что при более мелком зерне наблюдается более низкая температура вязкохрупкого перехода, и что при комнатной температуре молибден может находиться в пластичном или в хрупком состоянии в зависимости от размера зерна.

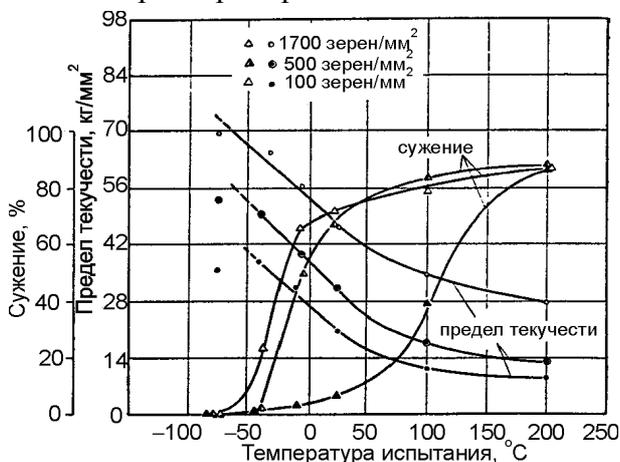


Рис. 3. Влияние размера зерна на пластичность молибдена [11].

При температуре 200 °С, которая значительно выше температуры перехода для всех образцов, размер зерна влияет на пластичность незначительно, что находится в соответствии с данными для большинства других металлов. Образцы с меньшим размером зерна имеют более высокий предел текучести, который быстро уменьшается с ростом температуры. Такое снижение предела текучести в

переходной зоне типично для молибдена и других металлов, которые претерпевают переход от хрупкого к вязкому состоянию, и является основной причиной изменения пластичности.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА ЗЕРНА

В данной работе при исследовании полученных образцов и обработке результатов использовались методы количественного анализа микроструктуры (стереологии) [12].

В соответствии с ГОСТ 5639-82 [13] величина зерна – средняя величина случайных сечений зерен в плоскости металлографического шлифа – определяется следующими металлографическими методами:

- визуального сравнения видимых под микроскопом зерен с эталонами с определением номера зерна;
- подсчета количества зерен, приходящихся на единицу поверхности шлифа, с определением среднего диаметра и средней площади зерна;
- подсчета пересечений границ зерен отрезками прямых с определением среднего условного диаметра в случае равноосных зерен;
- измерения длин хорд под микроскопом или с использованием микрофотографий с определением относительной доли зерен определенного размера.

В работе применялся метод средней длины пересекающего зерно отрезка, при котором измеряли число зерен n , попавших на секущую линию общей длиной l . Средняя длина пересекающего отрезка d определяется как

$$d = l/n. \quad (1)$$

Понятно, что между величиной диаметра зерна и длиной пересекающего его отрезка нет точного соответствия, поэтому здесь существенную роль играет форма зерен. Примененный метод измерений допускается стандартом для структур с относительно равноосными зёрнами. Точность метода средней длины пересекающего зерно отрезка подробно рассмотрена в монографии [11]. Через среднее квадратичное отклонение распределения длин отдельных отрезков можно определить относительную ошибку, которая для

ряда правильных выпуклых форм приблизительно равна $0,7d_{cp}$, где 0,7 – коэффициент, учитывающий неравноосность зерен, а d_{cp} – средняя длина пересекающего отрезка [14].

Значение погрешности ϕ связано с числом зерен n , необходимым для измерения с заданной точностью, соотношением

$$\phi \cdot n = 0,7^2. \quad (2)$$

Необходимо отметить, что точность измерений ограничена погрешностями всех предыдущих стадий обработки, в том числе погрешностями препарирования, ввода изображения и его распознавания, конечными размерами, существенно влияет на точность несоответствие стереологической реконструкции и модели (например, предполагаемая форма зерен).

ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И ИЗМЕРЕНИЯ

При выполнении работы исследовали рекристаллизацию в образцах промышленного пруткового молибдена марок “молибден чистый”, далее – МЧ, и “молибден чистый вакуумплавленный полированный”, далее – МЧВП. Данные материалы идентичны по химическому составу (табл. 1), однако отличаются по способу получения.

Прутки марки МЧ получают методами порошковой металлургии (экструзия со спеканием), а прутки марки МЧВП подвергают вакуумной плавке с последующей полировкой. Указанные особенности технологии изготовления приводят к разной степени деформации исходного материала, которая нам неизвестна.

Для исследований из прутков диаметром 5 мм вырезали образцы длиной 10 – 15 мм. Высокотемпературный вакуумный отжиг образцов проводили в установке СШВЭ в корундовых тиглях. Печь выводили на необходимый температурный режим, который поддерживали требуемое время непрерывно.

Температура отжигов составляла 1400, 1600 и 1800 °С, длительность высокотемпературной выдержки составляла 5 часов. Длительность нагревания составляла 20 – 30 минут во всех случаях. Охлаждение образцов проводили вместе с печью. После высокотемпературной обработки из образцов механической шлифовкой и полировкой готовили шлифы, кристаллитное строение которых выявляли химическим травлением. Для адекватности сравнения микроструктурных характеристик условия травления, были одинаковыми для всех образцов и строго контролировались. Отклонения химического состава травителя, его температуры и длительности обработки не превышали 1 – 3%.

Металлографические измерения проводили по шлифам на металлографическом микроскопе МИМ-8. Для фиксации полученной микроструктуры использовали цифровую фотокамеру-окуляр UMD300 (с максимальным разрешением 2080×1536 и размером пикселя 3,2 мкм×3,2 мкм), сопряженную с персональным компьютером. Цифровая камера-окуляр, предназначенная для захвата получаемых с микроскопа изображений, имеет собственное программное обеспечение, позволяющее корректировать экспозицию, автоматически определять баланс белого цвета, а также устанавливать масштаб на рассматриваемом образце.

Исследования проводили при двух увеличениях – ×300 (объектив F-23,2 мм) и ×800 (объектив ×20). Необходимо отметить, что указанное общее увеличение является произведением увеличения микроскопа, камеры и компьютера. Точное значение увеличения определяли по изображениям объекта-микрометра, полученным при прочих равных условиях.

Измерение размера зерна проводили по методу определения средней длины произ-

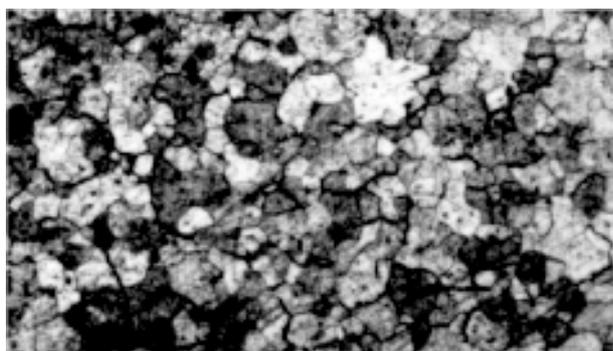
Таблица 1

Химический состав молибденового проката марок МЧ (ТУ 48-19-203-76) и МЧВП (ТУ 48-19-247-77) [15]

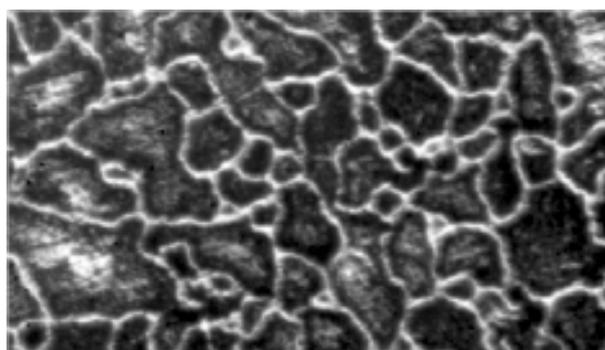
Основа, вес. %	Среднее содержание примесей и присадок, вес.% не более, по статистическим данным									
	К	Ni	Si	Ca + Mg	Al+Fe	W	H	C	O	N
Mo > 99%	0,01	0,003	0,003	0,003	0,014	0,2	0,0005	0,3	0,1	0,003

вольно пересекающего зерно отрезка. При этом применяли ручной и автоматический анализ изображений. При ручном анализе на изображении произвольно проводили секущие, измеряли их длину и число пересеченных границ зерен, для измерений пользовались специальным приложением программы камеры-окуляра. Точность измерений составляла 0,1 пикселя (не хуже 0,32 мкм).

Поскольку собственное программное обеспечение веб-камеры не позволяет автоматически произвести численные измерения стереологических характеристик микроскопических изображений, была разработана специальная компьютерная программа, позволяющая это выполнять. При анализе используется статическое изображение микроструктуры, полученное цифровой камерой-окуляром UMD300 и сохраненное на жестком диске персонального компьютера. Высокая разрешающая способность веб-камеры позволяет получать необходимое для программной обработки количество данных. Программа для анализа изображений основана на том, что различные составляющие микроструктуры образца имеют различную отражающую способность. Отражение и поглощение света различными элементами кристаллитной структуры (в первую очередь – телом зерна и его границей) сильно разнятся. В результате получается полутоновое изображение, которое для повышения четкости и однозначности подвергается дополнительному контрастированию и при необходимости – цветовой инверсии (рис. 4). Анализу подвергается сигнал, пропорциональный яркости отражения отдельных структурных составляющих.



а) (МЧВП, отжиг 1400 °С)



б) (МЧ, отжиг 1800 °С)

Рис. 4. Пример металлографических изображений для определения размера зерна молибдена: а) – без дополнительной обработки изображения; б) – после контрастирования и инверсии.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

На полученных металлографических изображениях количество зерен на секущей составляло 30 – 50. При ручной обработке изображений относительная погрешность определения среднего размера зерна, рассчитанная по формуле (2), превышала 10% (табл. 2).

Таблица 2

Некоторые значения погрешностей ϕ для небольшого числа пересечений

Число зерен n	ϕ^2	ϕ	%
30	$0,49/30 = 0,016$	0,12	12
40	$0,49/40 = 0,01225$	0,11	11
50	$0,49/50 = 0,0098$	0,098	≈10

Необходимо отметить, что вычисления среднего размера зерна проводили не менее, чем по 10 секущим для каждого вида образцов, что позволило несколько уменьшить влияние относительно малого количества зерен на секущей. Полученные усредненные результаты измерений размера зерна приведены в табл. 3 и на рис. 5.

При автоматическом анализе изображений микроструктуры получены величины размера зерна, отличающиеся от данных ручной

Таблица 3

Средний размер зерна (мкм) образцов Мо после отжига в течение 5 часов при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	Исходный	1400	1600	1800
МЧ	31,5	36,3	38,5	44,5
МЧВП	8,2	21,5	34,8	43,7

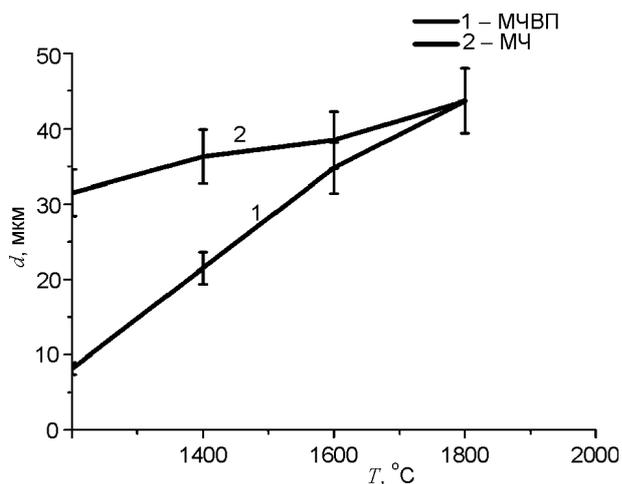


Рис. 5. Динамика рекристаллизации с увеличением температуры отжига.

обработки не более, чем на 4 – 5%. Однако, следует отметить, что при автоматическом сканировании длины секущих и количество пересечений складываются, формально увеличивая число зерен и уменьшая погрешность. Такой подход не совсем корректен, поскольку многократно учитываются одни и те же зерна. Для более адекватной и строгой оценки погрешности при автоматических измерениях необходимо подбирать специальный математический аппарат и разрабатывать отдельный алгоритм вычисления погрешности.

Проведенные измерения показали, что спеченный молибден марки МЧ обладает устойчивой величиной зерна при нагреве по крайней мере до 1400 °C; лишь при 1800 °C наблюдается заметный рост зерен. Для образцов такого молибдена наблюдается рост среднего размера зерна от 31,5 мкм в исходных до 44,5 мкм после отжига при 1800 °C. Для молибдена МЧВП исходный размер зерна существенно меньше – 8,2 мкм, при отжиге он заметно увеличивается до 43,7 мкм (после отжига при 1800 °C) и практически сравнивается с показателями молибдена МЧ. При всех трех температурах в плавленом молибдене имеет место нормальный рост зерна.

Необходимо отметить, что полученные результаты для молибдена МЧВП хорошо согласуются с известными данными, где исходные размеры зерен (2000 зерен в 1 мм²) аналогичны нашим.

На основе данных металлографии и стереологического анализа можно утверждать,

что отжиг при относительно невысоких температурах активирует собирательную рекристаллизацию, которая заключается в росте одних рекристаллизованных зерен за счет других путем миграции высокоугловых границ. Средний размер зерна при этом увеличивается, но существенной разнотерности не наблюдается.

После отжига при температуре 1800 °C структура молибдена несколько меняется. На фоне близких по размеру зерен образуется очень грубая структура с зернами неправильной формы. Такой характер роста зерен типичен для вторичной рекристаллизации.

ВЫВОДЫ

Высокотемпературный вакуумный отжиг молибдена приводит к росту зерна, вызванному в основном собирательной рекристаллизацией. Повышение температуры отжига до 1800 °C не только интенсифицирует собирательную рекристаллизацию, но и вызывает вторичную рекристаллизацию. Рекристаллизация в молибдене марки МЧВП протекает быстрее, чем в молибдене МЧ, что подтверждается изображениями структуры. Полученные данные для молибдена МЧВП хорошо согласуются с известными данными для литого молибдена, а для молибдена МЧ – со спеченным порошком.

Поскольку одной из целей работы было получение данных для оптимизации процессов диффузионного силицирования молибдена, можно сформулировать положения, которые необходимо учитывать при осуществлении этих процессов.

Во-первых, поскольку микроструктура силицидного покрытия наследует большинство дефектов молибденовой подложки, все структурные изменения в этой подложке только ухудшают состояние покрытия.

Во-вторых, в большинстве случаев диффузионный отжиг длится достаточно долго (до десятков часов), так что рекристаллизация молибденовых подложек весьма заметна.

В-третьих, вакуумное силицирование, осуществляемое при сравнительно более высоких температурах (1350 – 1800 °C в зависимости от насыщающей среды и вида покрытия), является предпочтительным, поскольку для

разных сортов молибдена размерные характеристики зеренной структуры сближаются, при силицировании можно пользоваться одной технологией и совместно обрабатывать разнородные изделия.

И, наконец, об активированном силицировании. Эта технология хотя и является более высокоскоростной, осуществляется при температурах, где рекристаллизация в разных сортах молибдена относительно замедлена. Поэтому для минимизации нежелательных структурных изменений нужно адаптировать технологию под каждый сорт молибдена и вид покрытия, что неизбежно сопряжено с экономическими потерями и проблемами воспроизводимости результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шатинский В.Ф., Нестеренко А.И. Защитные диффузионные покрытия. – К.: Наукова думка, 1988. – 277 с.
2. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б. Защита металлов от коррозии. – Харьков: Вища школа, 1985. – 112 с.
3. Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Metallurgiya, 1979. – С. 24-66.
4. Neikov O. Properties of Molybdenum and Molybdenum Alloys powder//Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications. – 2009. – С. 464-466.
5. Fathi H. Historical Introduction to Refractory Metals//Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2001. – С. 25-53.
6. Бялобжеский А.В., Цирлин М.С., Красилов Б.И. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 224 с.
7. Ito Kazuhiro, Hayashi Taisuke, Yokobayashi Masato, Murakami Takashi, Numakura Hiroshi Oxidation Protective Silicide Coating on Mo-Si-B Alloys//Metallurgical and Materials Transactions A. – 2005. – Vol. 36, No. 3. – P. 627-636.
8. Дзяди́кевич Ю. Шляхи підвищення жаростійкості виробів із тугоплавких металів від високотемпературного окислення//Українська наука: минуле сучасне, майбутнє: Зб. наук. праць. – Терноп. нац. екон. ун-т. – 2008. – Вип. 13. – С. 20-28
9. Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Зми́й В.И. Изучение реакционной диффузии в системе молибден-кремний//Физика металлов и металловедение. – 1965. – Вып. 1. – С. 94-99.
10. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: Metallurgiya, 1988. – 294 с.
11. Молибден/Под ред. А. К. Натансона. – М.: Иностран. лит., 1959. – 304 с.
12. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. – М.: Metallurgiya, 1976. – 276 с.
13. ГОСТ 5639-82. Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 21 с.
14. Приборы и методы физического металловедения/Под ред. Ф. Вейнберга/Пер. с англ. Вып. 1. – М.: Мир, 1973. – С. 277-331.
15. Беккерев И.В. Металлы и сплавы – марки и химический состав. – Ульяновск: УлГТУ, 2007. – С. 218.

LITERATURA

1. Shatinskiy V.F., Nesterenko A.I. Zashchitnyye diffuzionnyye pokrytiya. – K.: Naukova dumka, 1988. – 277 s.
2. Nechiporenko Ye.P., Petrichenko A.P., Pavlenko Yu.B. Zashchita metallov ot korrozii. – Kharkov: Vishcha shkola, 1985. – 112 s.
3. Kolomytsev P.T. Zharostoykiye diffuzionnyye pokrytiya. – M.: Metallurgiya, 1979. – S. 24-66.
4. Neikov O., Properties of Molybdenum and Molybdenum Alloys powder//Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications. – 2009. – S. 464-466.
5. Fathi H. Historical Introduction to Refractory Metals//Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2001. – S. 25-53.
6. Byalobzheskiy A.V., Tsirlin M.S., Krasilov B.I. Vysokotemperaturnaya korroziya i zashchita sverkhutugoplavkikh metallov. – M.: Atomizdat, 1977. – 224 s.
7. Ito Kazuhiro, Hayashi Taisuke, Yokobayashi Masato, Murakami Takashi, Numakura Hiroshi Oxidation Protective Silicide Coating on Mo-Si-B Alloys//Metallurgical and Materials Transactions A. – 2005. – Vol. 36, No. 3. – R. 627-636.
8. Dzyadikevich Yu. Shlyakhi pidvishchennya zharostiykosti virobiv iz tugoplavkikh metaliv vid visokotemperaturnogo okislennya//Ukrainska nauka: minule suchasne, maybutne: Zb. nauk. prats. – Ternop. nats. yekon. un-t. – 2008. – Vol. 13. – S. 20-28
9. Ivanov V.E., Nechiporenko Ye.P., Zmiy V.I. Izucheniye reaktsionnoy diffuzii v sisteme molibden

- kremniy//Fizika metallov i metallovedeniye. – 1965. – Vyp. 1. – S. 94-99.
10. Kolachev B.A., Livanov V.A., Yelagin V.I. Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka tsvetnykh metallov i spлавov. – M.: Metallurgiya, 1988. – 294 s.
 11. Molibden/ Pod red. A.K. Natansona. – M.: Inostr. lit., 1959. – 304 s.
 12. Saltykov S.A. Stereometricheskaya metallografiya. – M.: Metallurgiya, 1976. – 276 s.
 13. GOST 5639-82. Stali i splavy. Metody vyyavleniya i opredeleniya velichiny zerna. – M.: Izdvo standartov, 1994. – 21 s.
 14. Pribory i metody fizicheskogo metallovedeniya/ Pod red. F. Veynberga/Per. s angl. Vyp. 1. – M.: Mir, 1973. – S. 277-331.
 15. Bekkerev I.V. Metally i splavy – marki i khimicheskiy sostav. – Ulyanovsk: UIGTU, 2007. – 218 s.