

УДК 666.293.522.53

## СИНТЕЗ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ZrN АЗОТИРОВАНИЕМ СМЕСИ ЦИРКОН + АЛЮМИНИЙ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

© 2023 г. О. Г. Крюкова<sup>1</sup>, \*, Т. А. Крылова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Академический пр., 10/4, Томск, 634055 Россия

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Академический пр., 2/4, Томск, 634055 Россия

\*e-mail: o.krjukova@hq.tsc.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 09.12.2022 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза проведено азотирование циркония с добавками алюминия (5–30%). Установлено влияние основных параметров процесса (состава исходной смеси, давления газа, диаметра образца) на скорость горения, содержание азота и фазовый состав продуктов синтеза. Определены критические параметры, при которых процесс горения реализовать не удалось: количество алюминия менее 20%, давление азота менее 2 МПа, диаметр образца менее 35 мм. Показано, что введение 20–30% алюминия приводит к изменению фазового состава продуктов синтеза. При добавке 20–25% Al фазовый состав представлен ZrN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZrSi<sub>2</sub>; при 30% Al – ZrN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrSi<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Установлено, что в продуктах присутствует оксинитрид алюминия (Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>), образующийся из газовой фазы. Показан механизм азотирования смеси ZrSiO<sub>4</sub> + Al в режиме горения. Композиционный порошок состава ZrN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrSi<sub>2</sub>–Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> апробирован в качестве покрытия, полученного методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нитрид циркония, электронно-лучевая наплавка вне вакуума

**DOI:** 10.31857/S0002337X23040048, **EDN:** GMHNDNA

### ВВЕДЕНИЕ

Нитрид циркония (ZrN) обладает высокими температурой плавления (2980 ± 50°C), твердостью (~15 ГПа), теплопроводностью (45–50 Вт/мК), низким удельным электрическим сопротивлением, хорошей абразивной и коррозионной стойкостью [1, 2]. ZrN используется как огнеупорный материал [3], для нанесения защитных износостойких покрытий деталей, контактирующих с агрессивными средами [4–7]. Способы получения ZrN разнообразны: азотирование Zr [8, 9], карботермическое восстановление ZrO<sub>2</sub> с последующим азотированием [10, 11], кальциетермическое, магниетермическое восстановление ZrO<sub>2</sub> в среде азота [12–14], самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [15–17]. Для получения ZrN и композитов на его основе актуальны ресурсо- и энергосберегающие технологии. В связи с этим целесообразно использовать металлотермическое восстановление ZrO<sub>2</sub> в азоте методом СВС.

Основное преимущество СВС – низкая энергозатратность (отсутствие длительного и энергоемкого нагрева в печи). Процесс СВС основан на проведении экзотермической химической реакции элементов или соединений в режиме направленного горения. В качестве альтернативного источника ZrO<sub>2</sub> можно использовать природный минерал циркон (ZrSiO<sub>4</sub>). В работах [18, 19] получены композиционные материалы на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при азотировании ферросилиция (сплав железо–кремний) с добавками циркония методом СВС. В [20, 21] предложен способ получения керамических материалов – металлотермическое восстановление ZrSiO<sub>4</sub> с использованием Al, С. Авторами [22] созданы нитридсодержащие композиты в процессе алюмотермического восстановления в системах Al–ZrSiO<sub>4</sub>–N<sub>2</sub>, Al–SiO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> в режиме горения. В исходные смеси вводились добавки Zr, С, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Цель настоящей работы – изучение влияния основных параметров СВС на фазовый состав, морфологию продуктов горения и свойства ком-

позитов на основе ZrN, полученных при азотировании в системе ZrSiO<sub>4</sub>–Al, а также исследование возможности использования композита ZrN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrSi<sub>2</sub>–Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N в качестве покрытия, полученного методом электронно-лучевой наплавки вне вакуума.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментов использовалось следующее сырье. Циркон (ZrSiO<sub>4</sub>) – природный минерал (Туганское месторождение, Томская область, Россия); содержание ZrO<sub>2</sub> – 63.15%<sup>1</sup>, SiO<sub>2</sub> – 34.37%, примеси (оксиды Fe, Ti, Al) – менее 2.5%; размер частиц менее 80 мкм, удельная поверхность 1.21 м<sup>2</sup>/г. Порошок Al коммерческий, марка АСД-4 (содержание алюминия >99.7%), удельная поверхность 0.81 м<sup>2</sup>/г. Азотирование исходных смесей проводили в установке постоянного давления в среде газообразного азота (чистота 99.9 об. %) методом СВС [19]. Установка представляет собой герметичный сосуд емкостью 3 л, способный работать при повышенных давлениях газа (до 15 МПа). Исходные порошки перед проведением СВС подвергали сушке в вакуумном сушильном шкафу при температуре 150–200°C для удаления влаги и летучих примесей. Подготовленную смесь засыпали в цилиндрическую газопроницаемую трубку диаметром 35–50 мм и проводили азотирование при давлении 1–4 МПа. Воспламенение образцов осуществлялось от поджигающей смеси, реакцию в которой инициировали молибденовой спиралью, через которую пропускали электрический ток. Волна горения проходила по образцу сверху вниз в самораспространяющемся режиме. Азот в зону реакции поступал путем фильтрации как через исходную смесь, так и через продукты горения. После синтеза продукт извлекали из установки для дальнейших исследований.

Электронно-лучевая наплавка вне вакуума осуществлялась на ускорителе электронов ЭЛВ-6 [23]. Параметры обработки следующие: энергия электронов 1.4 МэВ, ток пучка 24 мА, скорость перемещения образца 1 см/с, диаметр пучка 1.2 см, расстояние между выходным отверстием и поверхностью 9 см, ширина сканирования 5 см. При таких параметрах энерговыдел составил 6.72 кДж/см<sup>2</sup>. Для защиты от окислительного воздействия атмосферы в наплавляемую смесь добавляли флюс MgF<sub>2</sub>. В качестве подложки использовали низкоуглеродистую сталь.

<sup>1</sup> Здесь и далее указаны мас. %.

Удельную поверхность определяли по методу БЭТ (прибор SORBI-M, Россия). Скорость горения определяли базисным методом как результат деления высоты образца на время прохождения фронта горения по образцу. Содержание азота определяли на приборе LECO-ONH 836 (США); структуру покрытия – на растровом электронном микроскопе ZEISS LEO EVO50 (Германия) Томского ЦКП СО РАН. При проведении исследований использовалось оборудование Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ: дифрактометр Shimadzu XRD-6000 (Япония) для идентификации фазового состава продуктов синтеза; растровый электронный микроскоп PHILIPS SEM 515 (Нидерланды) для изучения морфологии синтезированных материалов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

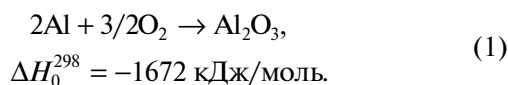
Процесс азотирования смеси ZrSiO<sub>4</sub> + Al осуществляется в режиме фильтрационного горения. Поэтому существенное влияние на закономерности горения и конечный состав продуктов оказывают соотношение исходных компонентов смеси, давление азота, диаметр образца. Для получения композита на основе ZrN проводили азотирование смеси ZrSiO<sub>4</sub> + xAl методом СВС (x = 5–30%). Результаты экспериментов показали, что при x < 20% процесс горения не осуществляется. При увеличении количества Al в смеси до 20–30% и давлении азота 1–4 МПа наблюдаются рост скорости горения и снижение содержания азота в продуктах синтеза, что обусловлено значительным увеличением скорости роста температуры, приводящим к быстрому закупориванию пор в образце из-за плавления реагентов. Это вызывает фильтрационные затруднения подвода азота в зону реакции, уменьшение длительности догорания в волне горения и, соответственно, снижение содержания азота в конечном продукте. Горение смесей при давлении менее 2 МПа реализовать не удалось. Аналогичная ситуация наблюдалась при изучении влияния диаметра образца (35–50 мм) на процесс азотирования. Для образцов диаметром менее 35 мм процесс горения не осуществляется.

В табл. 1 представлены фазовый состав и свойства полученных композиционных материалов. Введение 20–25% Al приводит к формированию в продуктах горения ZrN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, ZrSi<sub>2</sub>, также присутствует остаточный компонент исходной смеси ZrO<sub>2</sub>; при x = 30% продукт представлен ZrN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrSi<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N. Фазовый состав продуктов при разном x в зависимости от давления азота и диаметра образца существенно не изменяется.

**Таблица 1.** Фазовый состав и свойства полученных композитов при горении смеси  $ZrSiO_4 + Al$  в азоте

Состав смеси	Фазовый состав	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	N, %
80% $ZrSiO_4 + 20\%$ Al	ZrN, $Al_2O_3$ , $Si_3Al_3O_3N_5$ , $ZrO_2$	0.77	7.43
75% $ZrSiO_4 + 25\%$ Al	ZrN, $Al_2O_3$ , $Si_3Al_3O_3N_5$ , $ZrO_2$ , $ZrSi_2$	0.52	6.52
70% $ZrSiO_4 + 30\%$ Al	ZrN, $Al_2O_3$ , $ZrSi_2$ , $Al_3O_3N$	0.32	4.96

По результатам эксперимента можно предположить физико-химические процессы, происходящие в волне горения при азотировании смеси  $ZrSiO_4 + Al$ . Основным источником тепловыделения – это процесс окисления Al, протекающий по диффузионному механизму (температура 500–600°C):



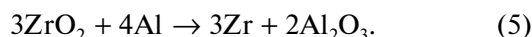
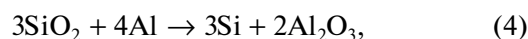
При  $t > 800^\circ\text{C}$  происходит разрушение оксидной оболочки на Al и процесс окисления переходит в газофазный с образованием летучих субоксидов:



Далее осуществляется взаимодействие субоксидов алюминия с азотом:



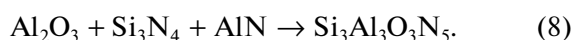
В результате реализации реакции (1) начинается второй процесс – алюминотермическое восстановление циркона ( $SiO_2$  и  $ZrO_2$ ):



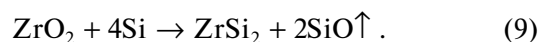
Кремний и цирконий взаимодействуют с азотом:



Независимо от условий синтеза при азотировании смеси 80%  $ZrSiO_4 + 20\%$  Al образуется фаза  $Si_3Al_3O_3N_5$ :



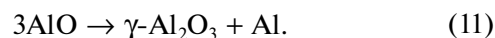
При добавке 25% Al интенсивность рефлексов  $Si_3Al_3O_3N_5$  снижается, при 30% данная фаза отсутствует, появляются рефлексы  $ZrSi_2$ . В соответствии с [24] при  $t > 1200^\circ\text{C}$  осуществляется процесс восстановления  $ZrO_2$  кремнием:



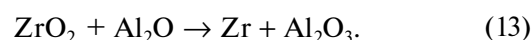
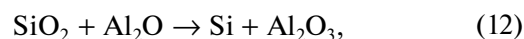
Улетучивание SiO, возможно, также является одной из причин уменьшения содержания азота в продуктах горения, поскольку на стенках установки после проведения синтеза обнаружен осадок коричневого цвета. Введение 25–30% Al приводит к появлению на образцах белого ватообразного налета – тонкого слоя оксинитрида алюминия  $Al_3O_3N$ , образующегося из газовой фазы. Оксинитридная фаза присутствует в продукте в значительно меньшем количестве, чем основные фазы ( $ZrN$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrSi_2$ ). Наиболее вероятным механизмом образования  $Al_3O_3N$  является спекание  $\gamma$ - $Al_2O_3$  и AlN в зоне догорания [25]:



В свою очередь  $\gamma$ - $Al_2O_3$  может образоваться во время охлаждения по реакции



Субоксиды алюминия обладают высокой химической активностью, поэтому наряду с реакциями (4), (5) могут осуществляться реакции



Изучение микроструктуры сколов полученных композитов показало наличие объемных оплавленных кристаллов (рис. 1а), нитевидных кристаллов диаметром от 0.5 до 1 мкм (рис. 1б), кри-

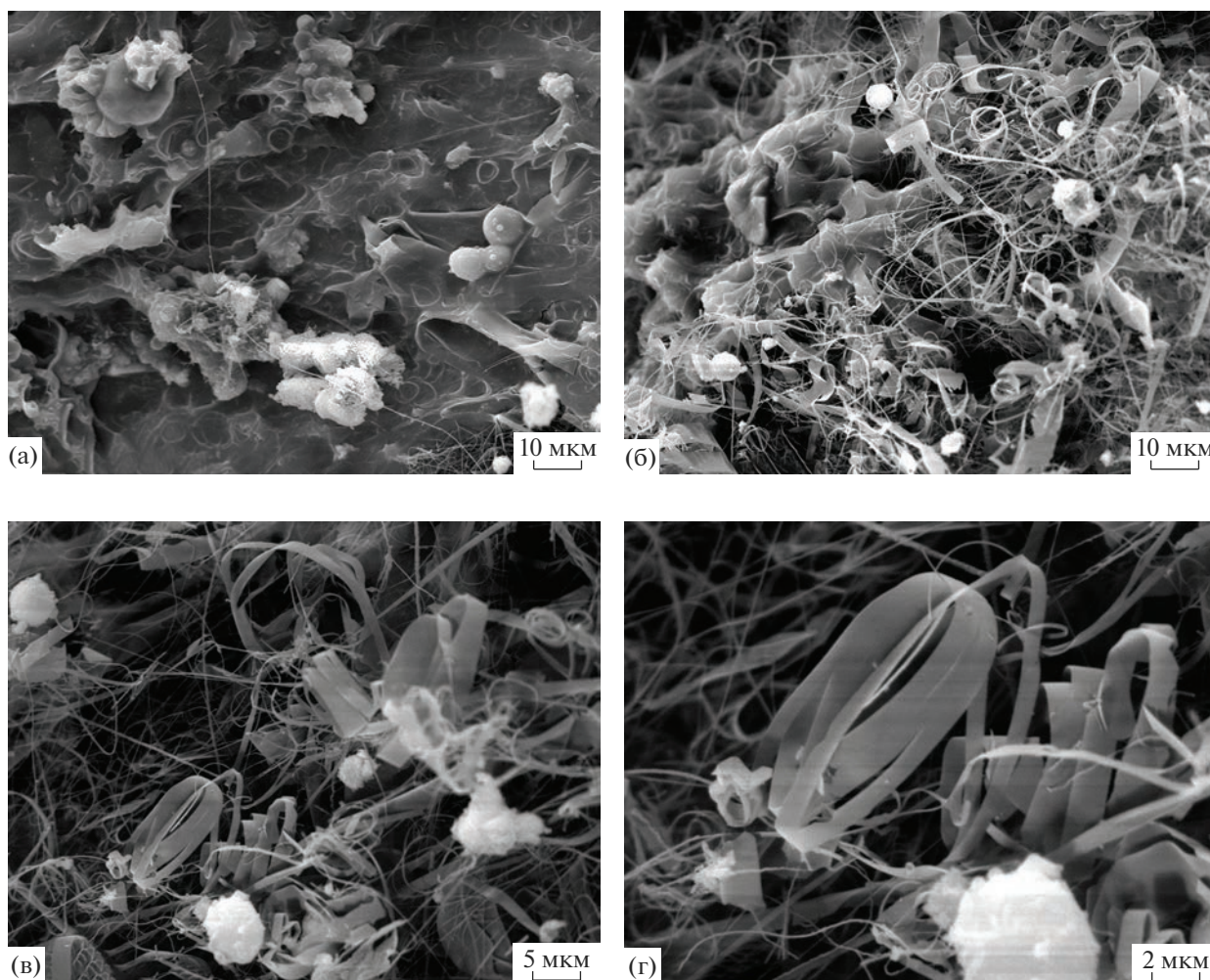
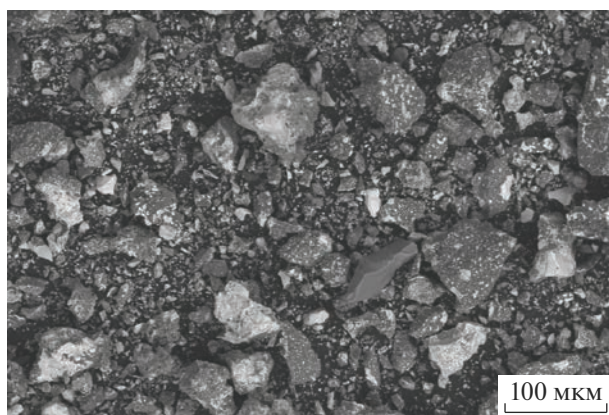
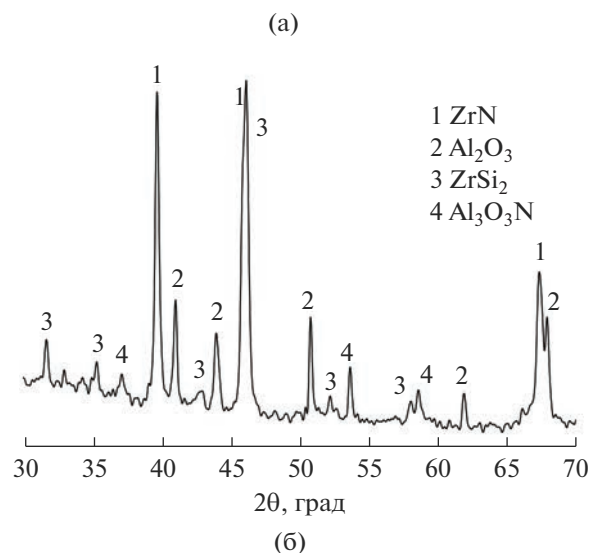


Рис. 1. Микроструктура продуктов горения смеси 70%  $ZrSiO_4$  + 30% Al в азоте ( $p = 4$  МПа,  $d = 40$  мм).

сталлов в виде закрученных лент шириной от 0,8 до 2 мкм (рис. 1в, 1г), что указывает на образование продуктов через расплав и в присутствии газовой фазы.

Порошок состава  $ZrN-Al_2O_3-ZrSi_2-Al_3O_3N$  (размер частиц менее 80 мкм) апробирован для получения покрытия методом электронно-лучевой наплавки с применением пучка релятивистских электронов вне вакуума. На рис. 2а представлен фазовый состав, на рис. 2б – микроструктура данного порошка. При воздействии пучка электронов наблюдался разлет порошка, потери которого составили порядка 30%. Внешний вид поверхности образца после наплавки имеет цвет белого золота, что характерно для покрытий на основе циркония. При этом частично остался спеченный непрореагировавший порошок, наблюдались поры. Рентгенофазовый анализ поверхности покрытия показывает наличие  $\alpha$ -Fe (основная фаза), ZrN,  $Al_2O_3$ ,  $ZrSi_2$ . На рис. 2в представлено по-

перечное сечение покрытия, толщина которого составляет 15–20 мкм. Для получения покрытия большей толщины и высокого качества (плотная структура, отсутствие пор) не хватило смачивающего компонента в наплавляемой смеси. Наплавляемый порошок – это 60% керамики и 40% флюса ( $MgF_2$ ). Отсутствие смачивающего компонента затрудняет погружение керамического порошка в ванну расплава, из-за плохого теплоотвода порошок сильно перегревается и окисляется. Это и привело к большим потерям порошка при наплавке. В данном случае целесообразно было бы добавить в качестве смачивающего компонента порошок железа, поскольку материал подложки – сталь. В дальнейшем планируется проведение дополнительной серии экспериментов по подбору состава наплавляемой смеси на основе ZrN с целью получения качественных покрытий методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки.



(б)

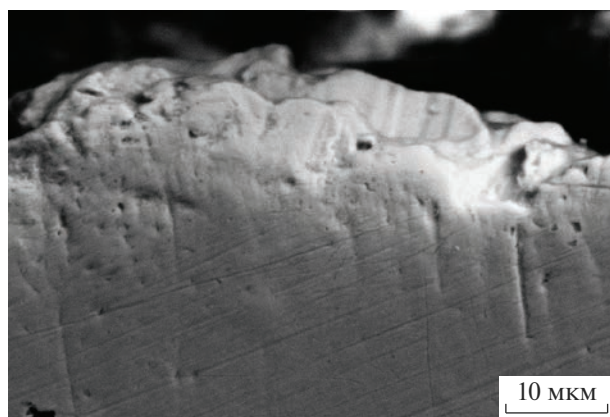


Рис. 2. Фазовый состав (а), микроструктура (б) порошка и изображение поперечного сечения по толщине покрытия (в).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При азотировании методом СВС порошковых смесей, содержащих ZrSiO<sub>4</sub> и Al, получен композит состава ZrN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrSi<sub>2</sub>–Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N. Оптималь-

ные условия для синтеза данного композита следующие: количество алюминия в смеси <30%, давление азота 3–4 МПа, диаметр образца 40 мм. Фазовый состав и морфология продуктов азотирования определяются химическими превращениями, происходящими в волне горения.

Для применения порошкового композита ZrN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrSi<sub>2</sub>–Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N при электронно-лучевой наплавке необходимо использовать связку, которая бы обеспечивала полное смачивание порошка, отвод тепла от модифицирующей составляющей и увеличение вязкости расплава.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ТНЦ СО РАН, проект № 121031800148-5.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект № FWRW-2021-0009.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалёв И.А., Шкодзько А.В., Огарков А.И., Шевцов С.В., Коновалов А.А., Канькин С.В., Ашмарин А.А., Коломиец Т.Ю., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Фазовые превращения в приповерхностном слое компактной керамики на основе нитрида циркония // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 769–774. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1907008X>
2. Patsalas P. Zirconium Nitride: A Viable Candidate for Photonics and Plasmonics? // Thin Solid Films. 2019. V. 688. P. 137438. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137438>
3. Xuan C.J., Zhao Z., Jönsson P.G. Wettability and Corrosion of Spark Plasma Sintered (SPS) ZrN by Liquid Iron and Steel // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 10. P. 2435–2442. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.006>
4. Kameneva A., Kichigin V. Corrosion, Wear, and Friction Behavior of a Number of Multilayer Two-, Three- and Multicomponent Nitride Coatings on Different Substrates, Depending on the Phase and Elemental Composition Gradient // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 489. P. 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.331>
5. Ul-Hamid A. Microstructure, Properties and Applications of Zr–Carbide, Zr–Nitride and Zr–Carbonitride Coatings: a Review // Adv. Mater. 2020. № 5. P. 1012–1037. <https://doi.org/10.1039/D0MA00233J>
6. Lopez G., Staia M.H. High-Temperature Tribological Characterization of Zirconium Nitride Coatings // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. № 7. P. 2092–2099. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2004.08.221>
7. Singh A., Kumar N., Kuppusami P., Prasanthi T.N., Chandramohan P., Dash S., Srinivasan M.P., Mohandas E., Tyagi A.K. Tribological Properties of Sputter Deposited ZrN Coatings on Titanium Modified Austenitic Stainless Steel // Wear. 2012. V. 280–281. P. 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.01.013>
8. Sugunakar Reddy R., Kamaraj M., Kamachi Mudali U., Chakravarthy S.R., Sarathi R. Generation and Charac-

- terization of Zirconium Nitride Nanoparticles by Wire Explosion Process // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. № 7. P. 5507–5512.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.065>
9. Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Просвирнин Д.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Структурно-фазовые превращения и твердость керамики, получаемой в процессе высокотемпературной нитридации циркония // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 12. С. 1635–1639.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16120163>
  10. Zhao S., Ma J., Xu R., Lin X., Cheng X., Hao S., Zhao X., Deng C., Liu B. Synthesis and Characterization of Zirconium Nitride Nanopowders by Internal Gelation and Carbothermic Nitridation // *Sci. Rep.* 2019. № 9. P. 19199.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-55450-x>
  11. Zhao S., Song J., Xu R., Nie L., Ma J., Deng C., Cheng X., Zhao X., Hao S., Li J. Fabrication of Zirconium Nitride Nanopowder with a High Specific Surface // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 16. P. 23267–23274.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.039>
  12. Maksimov Yu.M., Avramchik A.N., Braverman B.Sh., Shulpekov A.M. Combustion of Thermite  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Ca Mixtures in Nitrogen Gas // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2020. V. 29. № 1. P. 31–35.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386220010069>
  13. Yin L., Jones M. Synthesis of ZrN Powders by Aluminum-Reduction Nitridation of  $\text{ZrO}_2$  Powders with  $\text{CaCO}_3$  Additive // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 3. P. 3183–3189.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.140>
  14. Chen Y., Deng C., Yu C., Ding J., Zhu H. Molten-Salt Nitridation Synthesis of Cubic ZrN Nanopowders at Low Temperature via Magnesium Thermal Reduction // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 7. P. 8710–8715.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.019>
  15. Загоржевский В.В., Лорян В.Э., Боровинская И.П., Кириллов А.В., Санникова С.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида циркония из элементов // *Новые огнеупоры.* 2016. № 9. С. 56–58.  
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2016-9-56-58>
  16. Zaki Z.I., Alotaibi S.H., Alhejji B.A., Mostafa N.Y., Amin M.A., Qhatani M.M. Combustion Synthesis of High Density ZrN/ZrSi<sub>2</sub> Composite: Influence of ZrO<sub>2</sub> Addition on the Microstructure and Mechanical Properties // *Materials.* 2022. № 15. P. 1698.  
<https://doi.org/10.3390/ma15051698>
  17. Wu X., Li J., Yang Z., Liu G. Combustion Synthesis of ZrN and AlN Using Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and BN as Solid Nitrogen Sources // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 10. P. 11914–11917.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.200>
  18. Витушкина О.Г., Чухломина Л.Н., Верещагин В.И. Получение керамической композиции Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Новые огнеупоры.* 2011. № 11. С. 37–39.
  19. Kryukova O.G., Bolgaru K.A., Avramchik A.N. Combustion of Ferrosilicon-Zircon Mixtures in Nitrogen Gas: Impact of Aluminum Additives // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2021. V. 30. № 4. P. 236–240.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386221040051>
  20. Yeh C.L., Liou G.T. Aluminothermic Reduction of ZrSiO<sub>4</sub> in the Presence of Carbon for in Situ Formation of Zr-Based Silicides/Carbides Composites // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 775. P. 360–365.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.130>
  21. Yeh C.L., Wang Y.H. Preparation of ZrB<sub>2</sub>-SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites by SHS Method with Aluminothermic Reduction // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 8. P. 11202–11208.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.245>
  22. Мансуров З.А., Фоменко С.М., Алибаев А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Зарко В.Е. Особенности алуминотермического горения систем на основе оксида хрома в условиях высокого давления азота // *Физика горения и взрыва.* 2016. Т. 52. № 2. С. 67–75.  
<https://doi.org/10.15372/FGV20160208>
  23. Полетика И.М., Голковский М.Г., Крылова Т.А., Петровская М.В. Структура и свойства хромсодержащих покрытий, полученных методом электронно-лучевой наплавки в атмосфере // *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2009. № 3 (645). С. 15–22.
  24. Ткаченко А.В., Косолапова Т.Я. Условия получения силицидов циркония // *Порошковая металлургия.* 1968. Т. 63. № 3. С. 23–27.
  25. Gromov A.A., Chukhlomina L.N. Nitride Ceramics. Combustion Synthesis, Properties, and Applications. Weinheim: Wiley, 2015. 331 p.  
<https://doi.org/10.1002/9783527684533>