УДК 546.831

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЕРАМИКИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ СПЛАВА Zr—Nb

© 2022 г. И. А. Ковалев^{1,} *, С. В. Шевцов¹, Г. П. Кочанов¹, С. В. Федоров¹, С. В. Канныкин^{1, 2}, А. И. Ситников¹, А. И. Огарков¹, А. В. Шокодько¹, С. С. Стрельникова¹, А. С. Чернявский¹, К. А. Солнцев¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г. После доработки 28.01.2022 г. Принята к публикации 29.01.2022 г.

Представлена последовательность структурных превращений, характеризующих высокотемпературную нитридизацию цирконий-ниобиевых сплавов с содержанием ниобия 0.1-10 мас. %. В ходе высокотемпературного насыщения твердых растворов ниобия в цирконии азотом для каждого состава происходит распад твердого раствора Zr(Nb) с образованием композитных структур $Zr_{1-x}Nb_xN - (ZrN_{1-n}/\beta$ -тв. раствор Zr в Nb) – $Zr_{1-x}Nb_xN$. При нитридизации гетероструктур происходит взаимодействие нитрида циркония с β -ниобием, что завершает нитридизацию исходного твердого раствора Zr(Nb). Для полученной керамики характерна приповерхностная пористость, которая наследует поверхностную пористость исходного проката.

Ключевые слова: твердый раствор Zr(Nb), нитридизация, нитрид циркония, β -ниобий, нитрид твердого раствора, микроструктура

DOI: 10.31857/S0002337X22050062

введение

Конструкционные материалы, характеризующиеся высокими электро- и теплопроводностью, износостойкостью, химической инертностью, биосовместимостью и радиационной стойкостью. широко востребованы в микроэлектронике, медицине, при изготовлении обрабатывающего инструмента, в аэрокосмической индустрии и атомной энергетике. Этим требованиям соответствует керамика на основе нитридов металлов подгруппы титана и подгруппы ванадия, сочетающая свойства, характерные для металлов, жаропрочных сплавов и керамических материалов. Керамика на основе нитридов металлов подгруппы титана может выполнять функцию матрицы, в состав которой вводят активные добавки нитридов урана и трансуранидов [1-6] либо добавки в виде фаз, изменяющих ее характеристики [4, 7, 8].

Вследствие сложности компактирования порошков тугоплавких нитридов разработка одностадийного синтеза керамики, изучение свойств, общих закономерностей формирования структуры, субструктуры и кинетики роста представляют значительный научный интерес. В работе [9] композитную керамику создавали прямой нитридизацией двухкомпонентных твердых растворов металлов. Развитие технологии специальных материалов на основе бинарных нитридов ZrN–NbN позволит решить важную научно-техническую задачу — разработать способ одностадийного синтеза керамики с упрочняющими или функциональными добавками, повышающими ее эксплуатационные свойства.

Синтез композитной керамики на основе нитрида циркония-нитрида ниобия с сохранением заданной формы исходной заготовки может быть осуществлен прямой нитридизацией металлического проката на основе твердого раствора ниобия в цирконии [10, 11]. Сплавы Zr{Nb} широко используются в качестве конструкционных материалов [12–15]. Влияние содержания ниобия в сплаве на способ его прокатки, свойства и субструктуру описаны в работах [12, 15–18]. Авторы [16, 19] рассматривают насыщение азотом поверхности сплава Zr{Nb} как способ его упрочнения. В работах [16, 19] определены механические свойства упрочненного сплава, показана структура приповерхностного слоя. В доступной литературе отсутствует описание структурных превращений, протекающих при формировании керамики во время высокотемпературной нитридизации твердого раствора Zr(Nb).

Цель настоящей работы — установление структурных превращений в процессе синтеза нитрида твердого раствора ниобия в цирконии при термическом отжиге.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования — образцы нитридной керамики, полученной нитридизацией лент из иодидного циркония, ниобия марки Нб-1Пл (ГОСТ 16099-80), твердого раствора ниобия в цирконии с содержанием 0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb длиной 60 мм, сечением 3.0 × 0.3 мм. Фольгу перечисленных составов изготавливали способом прокатки.

Элементный состав сплавов определяли на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре последовательного типа BRUKER S8 Tiger (серия 2) в вакууме по бесстандартной методике с применением ПО QUANT-EXPRESSTM. При выборе содержания Nb в твердом растворе исходили из литературных данных о свойствах и применении твердых растворов цирконий-ниобий, в том числе упрочненных азотированием, и о введении в состав нитридной керамики допирующих добавок, улучшающих ее свойства.

Нитридизацию образцов проводили резистивным нагревом в атмосфере азота особой чистоты марки "6.0" (ГОСТ 10157-79) в течение 180 мин при температуре 1700, 1900 и 2400°С. Выбранная для синтеза температура расположена ниже, вблизи и выше температуры перитектической реакции [20]. Температуру реакции контролировали пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO (Германия) (погрешность 0.1% в рассматриваемом диапазоне температур).

Исследование морфологии поверхности поперечных сколов и локальный элементный анализ проводили на растровом электронном микроскопе (**РЭМ**) LEO 1420, Carl Zeiss с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300, Oxford. Элементный состав определяли на поверхностях поперечных сколов образцов.

Микроструктуру шлифов керамики и исходных сплавов исследовали на оптическом инвертированном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer 3 в дифференциально-интерференционном рельефном контрасте и в светлом поле на металлографическом инвертированном микроскопе Olympus GX51.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на вертикальном рентгеновском θ —2 θ -дифрактометре XRD—6000 (Shimadzu), а также на θ — θ -дифрактометре ARLX`TRA в геометрии Брэгга-Брентанно.

В качестве источника использовали рентгеновскую трубку с медным анодом (Си K_{α}). Приборы были откалиброваны по стандартному образцу NIST SRM-1976а, средняя погрешность положения рефлексов на оси 20 относительно эталона не превышала 0.005°. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности исходных циркониевых сплавов после селективного травления в разбавленном водном растворе HF-NH₄HF₂ представлена на рис. 1. Для твердого раствора состава Zr-0.1% Nb (рис. 1а) характерна равноосная форма зерен α-Zr размером 30–100 мкм. В твердом растворе с содержанием 2.5-7.5% Nb (рис. 1б) наблюдается однородная субмикронная зеренная структура, состоящая из зерен α-Zr (размер менее 0.2 мкм) [18, 22]. Для сплава Zr-10% Nb (рис. 1в) можно выделить чередующиеся составляюшие: "темная" – мелкозернистый α-Zr, "светлая" – вытянутые зерна β-Zr [14, 23], объемная доля которого, определенная с помощью программы анализа микрофотографий РЭМ и расчета площадей включений и пористости керамических материалов ImageJ [24], составляет ~35%. Наличие пор (3-5%) на шлифах объясняется технологией изготовления сплава.

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы исходных сплавов и нитридной керамики Zr–Nb (2.5 и 7.5%).

Из данных РФА следует, что при концентрации ниобия ≤2.5% Nb исходный сплав однофазный: α-твердый раствор Zr(Nb) (ГПУ, пр. гр. P/63mmc (194)). Сплав с содержанием Nb ≥ 5% двухфазный, наряду α-твердым раствором Zr(Nb) определяется фаза β-твердого раствора циркония (ОЦК, пр. гр. *Im*3*m* (229)). Доля β-фазы увеличивается с повышением содержания ниобия, что следует из увеличения относительной интенсивности соответствующих отражений. Данные РФА и оптической микроскопии согласуются с приведенными в работах [14, 18, 22], где наличие метастабильной фазы B-Zr объяснено стабилизирующим влиянием ниобия, образующего с β-Zr неограниченную область твердых растворов. Авторы отмечают, что повышение содержания ниобия в сплаве увеличивает долю β-Zr.

На рис. 3 приведены РЭМ-изображения поверхности сколов нитридов ZrN (a), NbN (б) и твердых растворов (в, г), синтезированных при температуре 1900°С в течение 180 мин.

Нитрид иодидного циркония однородный, не содержит пор (рис. 3а), размер зерен равен ширине образца (~300 мкм). Морфология поверхности скола нитрида ниобия характеризуется крупными зернами вытянутой формы, ориентированными



Рис. 1. Морфология поверхности травленых шлифов исходных сплавов: a - 0.1% Nb, 6 - 5% Nb, B - 10% Nb.



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы керамики Zr–2.5% Nb (a), Zr–7.5% Nb (б): нитриды синтезированы при 1700 (*1*), 1900 (*2*), 2400°С (*3*); исходные сплавы (*4*).

перпендикулярно свободной поверхности (рис. 36). В нитридах твердых растворов Zr(Nb) проявляется пористость, наследующая пористость поверхностных слоев исходной фольги. Морфология поверхности скола в приповерхностном объеме мелкозернистая с размером зерен до 10 мкм и крупными кристаллитами 20–40 мкм, широкая неоднородная по толщине (30–80 мкм) приповерхностная область характеризуется кристаллитами с более мелким зерном (4–20 мкм) (рис. 3в, 3г). Морфологические особенности приповерхностной области предположительно связаны с воспроизведением керамикой исходной микроструктуры проката и с отторжением ниобия из

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЕРАМИКИ



Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности сколов керамики, синтезированной при 1900°С в течение 180 мин: нитрид циркония (а), нитрид ниобия (б), нитрид твердого раствора Zr-2.5% Nb (в), нитрид твердого раствора Zr-7.5% Nb (г).



Рис. 4. Морфология поверхности шлифов керамики Zr-0.1% Nb (a), Zr-5% Nb (б), Zr-10% Nb (в) после нитридизации при 1700°С в течение 180 мин (цифры характеризуют содержание Nb (ат. %)).

приповерхностного слоя к центру образца в ходе процесса нитридизации. На рис. 4—6 приведены микрофотографии, характеризующие морфологию поверхности шлифа керамики $Zr_{1-x}Nb_xN$, синтезированной при разных температурах.

В нитриде твердого раствора с 0.1 мас. % Nb, по данным элементного анализа, количество ниобия, однородно распределенного в объеме материала,

составляет ~1 ат. %. На поверхности скола керамики после нитридизации при 1700°С (рис. 4а) и 1900°С (рис. 5а) проявляется двухслойная структура с четкой границей между фазами нитрида циркония, содержащими разное количество азота. Керамика, полученная при 2400°С (рис. 6а), однородная с равномерным распределением азота в объеме. В приповерхностной области образца на глубине



Рис. 5. Морфология поверхности шлифов твердых растворов Zr-0.1% Nb (a), Zr-5% Nb (б), Zr-10% Nb (в) после нитридизации при 1900°С в течение 180 мин (цифры характеризуют содержание Nb (ат. %)).



Рис. 6. Морфология поверхности шлифов твердых растворов Zr-0.1% Nb (a), Zr-5% Nb (б), Zr-10% Nb (в) после нитридизации при 2400°С в течение 180 мин (цифры характеризуют содержание Nb (ат. %)).

~10-20 мкм содержатся полости, пористость в объеме низкая (1-2%).

Сопоставление микрофотографий поперечных сколов керамики, синтезированной из сплавов, содержащих 2.5 и 5 мас. %. Nb, подтверждает сходство морфологии поверхностей для каждой исследуемой температуры. В ходе реакции формируется мелкозернистый нитрид с размером зерен до 10 мкм и порами до 3–5 мкм в количестве 5–15% по площади шлифа, в основном расположенными в виде скоплений по границам слоев. В центральной области образца обнаружена фаза с повышенным содержанием Nb, которая при 1700°С сегрегирована между кристаллитами нитрида циркония, а при 1900 и 2400°С ниобий однородно распределен в объеме керамики. При температуре ниже температуры плавления ниобий однородно распределен в объеме материала за исключением приповерхностного слоя.

В нитриде твердого раствора Zr–5 мас. % Nb при 1700 и 1900°С фаза, содержащая ниобий, сегрегирована между кристаллитами основной фазы (рис. 46, 56), при 2400°С она образует слой в центре образца (рис. 66).

В нитридах твердых растворов с 7.5 и 10 мас. % Nb при 1700 и 1900°С, содержание ниобия, сегрегированного между кристаллитами основной фазы, увеличивается. Ниобий однородно распределен в объеме материала, кроме внешнего слоя толщиной ~30 мкм (рис. 4в). В некоторых областях в центре образца содержание Nb составляет



Рис. 7. РЭМ-изображение поверхности скола по границам зерна за счет межкристаллитного растрескивания (цифры характеризуют содержание Nb (ат. %)).

91 ат. % (рис. 5в), что коррелирует с данными РФА. В образцах, синтезированных при 2400°С, фаза с повышенным содержанием ниобия практически не выделяется, при этом в центре образца обнаружен нитрид циркония с повышенным за счет сегрегации содержанием ниобия $\sim 10-25$ ат. %. На сколах отмечено повышенное на ~ 1 ат. % содержание ниобия в центральной части образца по границам зерен основной фазы. В центре изображения представлено зерно с межкристаллитным расколом. За счет сегрегации ниобия присутствует значительное количество включений с фазой, обогащенной по ниобию (рис. 7).

Образование нитридов твердых растворов, содержащих более 2.5 мас. % ниобия, протекает с распадом твердого раствора вследствие связывания циркония, имеющего более высокое химическое сродство к азоту, в тугоплавкий нитрид и выделения ниобия в виде фазы β -Nb. Нитридизация β -Nb начинается только после того, как прореагирует основная часть циркония.

Таким образом, при создании керамики высокотемпературной нитридизацией твердых растворов ниобия в цирконии прослеживается последовательность структурных превращений: на начальной стадии происходит образование гетероструктур, которые при дальнейшем взаимодействии с азотом превращаются в Zr_{1-x}Nb_xN. Для чистых металлов и сплавов Zr(Nb) с низким (~0.1%) содержанием ниобия характерно образование трехслойных гетероструктур на основе нитрида соответствующего металла и твердого раствора азота в нем. При нитридизации сплавов составов Zr-(2.5-10 мас. %) Nb формирование керамики происходит через стадию образования композитов $Zr_{1-x}Nb_xN-(ZrN_{1-n}/\beta$ -твердый раствор Zr в Nb)- $Zr_{1-x}Nb_{x}N$.

материала определяется содержанием ниобия в исходном твердом растворе и температурой синтеза. Гетероструктуры, образовавшиеся при нитридизации сплавов с содержанием ниобия до 5 мас. %, во всем температурном интервале характеризуются сосредоточением твердого раствора на основе В-ниобия между кристаллитами основной фазы нитрида циркония. Нитридизация сплавов, содержащих 7.5 и 10 мас. % Nb, при температуре ниже температуры плавления также сопровождается сосредоточением твердого раствора β-ниобия между кристаллитами ZrN. При температуре выше перитектической реакции в случае сплавов с высоким содержанием ниобия формируются трехслойные гетероструктуры, в центре которых расположен твердый раствор β-ниобия. В ходе дальнейшей нитридизации гетероструктур формируется мелкозернистая керамика с размером зерен до 10 мкм и крупными кристаллитами 20-40 мкм. При повышении концентрации Nb в исходном твердом растворе протяженность мелкозернистой структуры в направлении центра керамики увеличивается. При увеличении времени синтеза ниобий полностью растворяется в ZrN_{1-n} с образованием керамики $Zr_{1-x}Nb_xN$. Морфологические особенности приповерхностной области, в частности низкое содержание ниобия, связаны с отторжением ниобия из приповерхностного слоя в ходе нитридизации. Анализ изображений внешней поверхности и поверхности поперечного скола показывает, что для керамики Zr_{1-x}Nb_xN характерна приповерхностная пористость,

Анализ поперечных сколов подтверждает, что микроструктура синтезированного композитного

На основе полученных данных можно предложить механизм нитридизации твердых растворов ниобия в цирконии. Вследствие более высокого химического сродства циркония к азоту на начальной стадии нитридизации сплава Zr(Nb) происходит образование преимущественно нитрида циркония. Рост фазы нитрида циркония до температуры перитектической реакции идет по хемоэпитаксиальному механизму в пределах зерна металла и сопровождается образованием фазы В-ниобия в результате ее сегрегации на границах формирующихся зерен ZrN. При температуре выше температуры перитектической реакции образуется жидкая фаза, которая "удерживается" в объеме образца слоем тугоплавкого нитрида циркония, содержащего 1–3 ат. % нитрида ниобия. С появлением расплава внутри керамической оболочки образование нитрида происходит как в жидкой фазе, так и на внутренней поверхности внешнего слоя нитрида, что приводит к непрерывному уменьшению количества циркония, образованию В-ниобия, которому свойственна более высокая температура плавления, и его сосре-

повторяющая пористость проката.

доточению в центральной области образца. По мере расходования циркония твердый раствор β -ниобия [17, 18, 23] в центральной области образца вступает в реакцию с азотом, растворяясь в ZrN_{1-n} с образованием керамики $Zr_{1-x}Nb_xN$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс нитридизации твердых растворов ниобия в цирконии $Zr\langle Nb \rangle$ с разным содержанием ниобия характеризуется последовательностью структурных изменений, отражающих этапы образования фаз разного состава — от металлокерамических композитов до нитрида $Zr_{1-x}Nb_xN$.

В ходе высокотемпературного насыщения твердых растворов ниобия в цирконии азотом образуются композиты типа $Zr_{1-x}Nb_xN-(ZrN_{1-n}/\beta$ -твердый раствор циркония в ниобии)— $Zr_{1-x}Nb_xN$ или керамика на основе стехиометрических нитридов циркония и ниобия $Zr_{1-x}Nb_xN$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00392) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Arai Y., Nakajima K. Preparation and Characterization of PuN Pellets Containing ZrN and TiN // J. Nucl. Mater. 2000. V. 281. № 2–3. P. 244–247. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00393-7
- Streit M., Ingold F., Pouchon M., Gauckler L.J., Ottaviani J.P. Zirconium Nitride as Inert Matrix for Fast Systems // J. Nucl. Mater. 2003. V. 319. P. 51–58. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00133-8
- Wheeler K., Peralta P., Parra M., McClellan K., Dunwoody J., Egeland G. Effect of Sintering Conditions on the Microstructure and Mechanical Properties of ZrN as a Surrogate for Actinide Nitride Fuels // J. Nucl. Mater. 2007. V. 366. № 3. P. 306–316. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.023
- 4. Деменюк В.Д., Юрлова М.С., Лебедева Л.Ю., Григорьев Е.Г., Олевский Е.А. Методы электроимпульсной консолидации: альтернатива спарк-плазменному спеканию (обзор литературы) // Ядерная физика и инжиниринг. 2013. Т. 4. № 3. С. 195–239. https://doi.org/10.1134/S2079562913030019
- Hollmer T. Manufacturing Methods for (U–Zr)N-Fuels: Student Thesis. Stockholm: AlbaNova University Centre, 2011. P. 80.
- 6. Башлыков С.С., Деменюк В.Д., Григорьев Е.Г., Олевский Е.А., Юрлова М.С. Электроимпульсный метод компактирования порошка мононитрида урана //

Физика и химия обработки материалов. 2013. № 5. С. 77–83.

- Graziani T., Bellosi A. Densification and Characteristics of TiN Ceramics // J. Mater. Sci. Lett. 1995. V. 14. № 15. P. 1078–1081. https://doi.org/10.1007/BF00258170
- Song J., Jiang L., Liang G., Gao J., An J., Cao L., Xie J., Wang S., Lv M. Strengthening and Toughening of TiN-Based and TiB₂-Based Ceramic Tool Materials with HfC Additive // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 11. P. 8202–8207.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.147

 Kovalev I.A., Shokodko A.V., Shevtsov S.V., Ogarkov A.I., Ashmarin A.A., Tenishev A.V., Kolomiets T.Yu., Shokodko E.A., Chesnokov A.A., Shornikov D.P., Kochanov G.P., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Development of a Fuel Element on the Basis of the Composition (Zr,U)N for a High-Temperature Reactor // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1134. № 1. P. 012075. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1134/1/012075

- Solntsev K.A., Shustorovich E.M., Buslaev Y.A. Oxidative Constructing of Thin-Walled ceramics (OCTWC) // Dokl. Chem. 2001. V. 378. № 4–6. P. 143–149.
- Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Чернявский А.С., Дуденков И.В. Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК) выше температуры плавления металла: получение оксидных волокон из волокон Аl и его сплава // Докл. Академии наук. 2002. Т. 385. № 3. С. 372–377.
- Кононов А.Г., Кукареко В.А., Белый А.В., Шаркеев Ю.П. Ионно-модифицированные субмикрокристаллические титановые и циркониевые сплавы для медицины и техники. // Механика машин, механизмов и материалов. 2013. Т. 1. № 22. Р. 47–53.
- Zhaoa Y., Lib H., Huanga Yu. The Structure, Mechanical, Electronic and Thermodynamic Properties of bcc Zr–Nb Alloy: A First Principles Study // Journal Alloys Compd. 2021. V. 862. P. 158029.
- Daniel C.S., Honniball P.D., Bradley L., Preuss M., Fonseca J.Q. Texture Development During Rolling of α + β Dual-Phase ZrNb Alloys/Zirconium in the Nuclear Industry: 18th Int. Symp. STP 1597. 2018. https://doi.org/10.1520/STP159720160070
- 15. Соколенко В.И., Мац А.В., Мац В.А. Механические характеристики наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов // Физика и техника высоких давлений. 2013. Т. 23. № 2. С. 96–102.
- 16. Белый А.В., Кононов А.Г., Кукареко В.А. Влияние ионно-лучевого азотирования на структурнофазовое состояние и триботехнические характеристики поверхностных слоев сплава Zr-2.5% Nb // Tp. БГТУ. 2016. № 2. С. 87-99.
- 17. Тихончев М.Ю., Светухин В.В. Расчет пороговых энергий атомных смещений вблизи протяженной границы раздела фаз ГПУ-Zг и ОЦК-Nb методом молекулярной динамики // Изв. Самарского науч. центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 4 (4). С. 1143–1148.
- 18. Неклюдов И.М., Ажажа В.М., Воеводин В.Н., Бородин О.В., Петельгузов И.А., Василенко Р.Л., Рыбаль-

ченко Н.Д., Роенко Н.М. Исследование микроструктуры ТВЭЛьных труб из кальциетермического сплава Zr1Nb (КТЦ-110) // Вопросы атомной науки и техники. 2002. № 6 (82). С. 106–111.

- Liu Y.Y., Yang Y., Dong D., Wang J., Zhou L. Improving Wear Resistance of Zr–2.5Nb Alloy by Formation of Microtextured Nitride Layer Produced via Laser Surface Texturing/Plasma Nitriding Technology // Surf. Interfac. 2020. V. 20. P. 100638–100644.
- 20. Ushakov S.V., Navrotsky A., Hong Q.-J., Walle A. Carbides and Nitrides of Zirconium and Hafnium // Materials. 2019. V. 12. № 17. P. 2728. https://doi.org/10.3390/ma12172728

- 21. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. Pensilvania: ICPDS. 1997.
- Kondo R., Nomura N., Suyalatu, Tsutsumi Yu., Doi H., Hanawa T. Microstructure and Mechanical Properties of As-Cast Zr–Nb Alloys // Acta Biomater. 2011. V. 7. P. 4278–4284.
- Abriata J.P., Bolcich J.C. The Nb-Zr (Niobium-Zirconium) System // J. Phase Equilib. 1982. № 3(1). P. 34-44.
- Collins T.J. Images for Microscopy // BioTechniques. 2007. V. 43. P. 25–30.