

УДК 669.017.15;620.193.4

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ GdTBDyHoSc И GdTBDyHoY С ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

© 2023 г. Б. Р. Гельчинский¹, Е. В. Игнатъева¹, С. А. Петрова¹, О. А. Королев¹, А. В. Вараксин¹, И. С. Сипатов¹, Н. И. Ильиных^{1, *}, А. А. Ремпель^{1, **}

¹Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: ninail@bk.ru

**e-mail: rempel.imet@mail.ru

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Впервые исследована возможность использования Al_2O_3 - и $Al : Zn (1 : 1)$ -покрытий, нанесенных методом сверхзвукового плазменного напыления, в качестве защитных для высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС) редкоземельных элементов (РЗМ) GdTBDyHoSc и GdTBDyHoY от коррозии в камере соляного тумана. Показано, что покрытие Al_2O_3 в условиях соляного тумана разрушается по механизму локальной активации поверхности, появляется питтинговая коррозия и при этом сохраняется значительная доля покрытия на основном материале. Образцы с покрытием $Al : Zn (1 : 1)$ в условиях соляного тумана показывают меньшую стойкость вследствие электрохимической коррозии. Взаимодействие Al_2O_3 с NaCl делает данное покрытие ограниченно годным для защиты сплавов РЗМ ВЭС в условиях соляного тумана. Ограничения касаются времени испытания образцов и толщины нанесенного покрытия.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, редкоземельные металлы, камера соляного тумана, защитные покрытия, сверхзвуковое плазменное напыление

DOI: 10.31857/S0002337X23070059, EDN: VFCNXX

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) обладают характеристиками, присущими как металлическим сплавам, так и металлокерамикам: высокой твердостью, жаропрочностью и жаростойкостью, значительной износо- и коррозионной стойкостью [1–3].

Как правило, ВЭС состоят из пяти или более компонентов, содержание каждого из которых составляет 5–35 ат. %. В большинстве случаев это сплавы с кубической решеткой, хотя были получены ВЭС с аморфной структурой в виде пленки или образцов небольшого размера [4].

В работе [5] впервые было высказано предположение о возможности образования ВЭС с ГПУ-структурой, состоящих из редкоземельных элементов (РЗМ). Это обусловлено тем, что РЗМ имеют близкие атомные размеры и кристаллическую структуру и могут образовывать гомогенные твердые растворы. На основе этого предположения японскими учеными [6] впервые были разработаны и изготовлены однофазные эквивалентные сплавы YGdTBDyLu и GdTBDyTmLu с ГПУ-структурой.

В настоящей работе в качестве базовых элементов ВЭС были взяты четыре тяжелых магнитных лантаноида – Gd, Tb, Dy и Ho, основные физические характеристики которых (кристаллическая структура, радиус атома, параметры решетки, электроотрицательность) настолько близки друг к другу, что критерии Юм-Розери заведомо выполняются, поэтому во многих работах такие сплавы рассматриваются как термически стабильные [2, 7–9]. В качестве пятого компонента были выбраны иттрий с близкими к базовым металлам структурными характеристиками и скандий с существенно меньшими значениями параметров решетки. Добавление Sc приводило к возрастанию искажений кристаллической решетки вследствие значительного различия в размере атомов.

При наличии уникальных физических свойств рассматриваемые сплавы обладают высокой химической активностью и требуют либо особой рабочей среды, либо дополнительной защиты поверхности от химической, а в особом случае, и электрохимической коррозии. Оба сплава обладают высокой реакционной способностью к компонентам воздуха, на поверхности образцов ак-

Таблица 1. Состав образцов и защитных покрытий

Образец	Состав, ат. %						Материал покрытия
	Gd	Tb	Dy	Ho	Sc	Y	
1	19.80	19.52	19.96	20.30	20.42	–	Al–Zn
2	19.80	19.52	19.96	20.30	20.42	–	Al ₂ O ₃
3	19.75	19.58	20.03	20.34	–	20.30	Al–Zn
4	19.75	19.58	20.03	20.34	–	20.30	Al ₂ O ₃

тивно формируются включения оксидных фаз сложного состава [10].

Целью настоящей работы является исследование коррозионной стойкости ВЭС РЗМ GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY с защитными покрытиями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ВЭС РЗМ с добавками иттрия и скандия (GdTbDyHoY и GdTbDyHoSc) синтезировали из металлов чистотой $\geq 99.9\%$ путем расплавления в дуговой печи Centorr Vacuum и Industries 5SA в атмосфере Ar (99.99%). Для равномерного распределения исходных компонентов образцы многократно переплавляли (6 плавок) [10]. Химический анализ полученных сплавов был выполнен с использованием атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой Optima 100DV и Spectroflame Modula S. Точность определения состава – до 0.5 мас. % для базисных элементов и 5 ppm для примесных. Согласно результатам химического анализа, все синтезированные образцы соответствовали номинальным составам, а содержание кислорода, определенное на анализаторе фирмы ELTRA ONH-2000, в полученных материалах не превышало 0.3 мас. %. В табл. 1 указаны номера образцов, их номинальный состав и состав покрытия.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 ADVANCE. Фазовый анализ проводили с использованием базы данных Международного центра дифракционных данных PDF4 ICDD (Release 2021) [11]. Количественная оценка выполнена методом Ритвельда [12]. По данным рентгенофазового анализа, основой (~95 мас. %) полученных образцов является ГПУ-фаза: Gd_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Y_{0.2} (PDF4+, Card04-022-6351 [11]) и Gd_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Sc_{0.2} соответственно. Помимо этого, в образцах присутствует твердый раствор на основе GdO (PDF4+, Card04-002-3664 [11]).

Изучение поверхности образцов после испытаний на коррозию и анализ состояния сплавов в сечении (на шлифах) с фиксацией глубины поражения основного сплава проводились на стереомикроскопе Meiji techno EMZ-13TR (Япония) при увеличениях 10–40 крат и инвертированном

оптическом микроскопе Olympus GX-51 (Япония) в режимах светлого и темного полей при увеличениях 50–500 крат. Для получения панорамных снимков образцов и обработки изображений микроструктуры использовался Анализатор SIAMS 700.

Для оценки коррозионной стойкости было подготовлено по два образца в форме прямоугольных параллелепипедов размерами 10 × 3 × 3 мм для каждого из составов – GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY. Для сравнения эффективности и особенностей взаимодействия защитного покрытия с основным материалом были выбраны два типа покрытий: металлическое (алюмоцинк Al : Zn = 1 : 1) и оксидное (Al₂O₃) (табл. 2). Покрытия наносились методом сверхзвукового плазменного напыления на установке МАК-100 [13–15] при следующих параметрах: состав плазмообразующего газа – 90% воздух + 10% пропан, рабочий ток 180 А, напряжение 300 В, давление газа 0.6 МПа, расстояние до образца 200 мм, скорость плазменного потока 1200 м/с.

Испытания на коррозионную стойкость проводились в камере соляного тумана Q-FOG, SSP60 (США). Образцы были закреплены на пластинах из органического стекла. При этом задавались следующие условия: соляной туман нейтральный, температура 35 ± 2°C, расположение образцов под углом 20° к вертикали. Раствор для распыления готовили с использованием дистиллированной воды и хлористого натрия “х. ч.”. Водородный показатель исходного раствора pH 6.6, собранного раствора pH 7.2. Концентрация собранного раствора хлорида натрия – 4.7%. Объем собранного раствора: минимальный – 26 мл за 24 ч (1.1 мл/ч), максимальный – 30 мл за 24 ч (1.3 мл/ч). Время испытания в камере соляного тумана составило 48 ч. После извлечения из камеры образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхность образца 1 (табл. 1) после напыления (рис. 1а) содержала напыль, т. е. исходное покрытие имело разную толщину. После испытания (рис. 1б) поверхность сохранила свою неоднородность без изменения формы всего образца. На большей части поверхности наблюдался рыхлый белый слой, появившийся в ходе коррозион-

Таблица 2. Фазовый состав и параметры элементарной ячейки сосуществующих фаз порошков Al–Zn и Al₂O₃

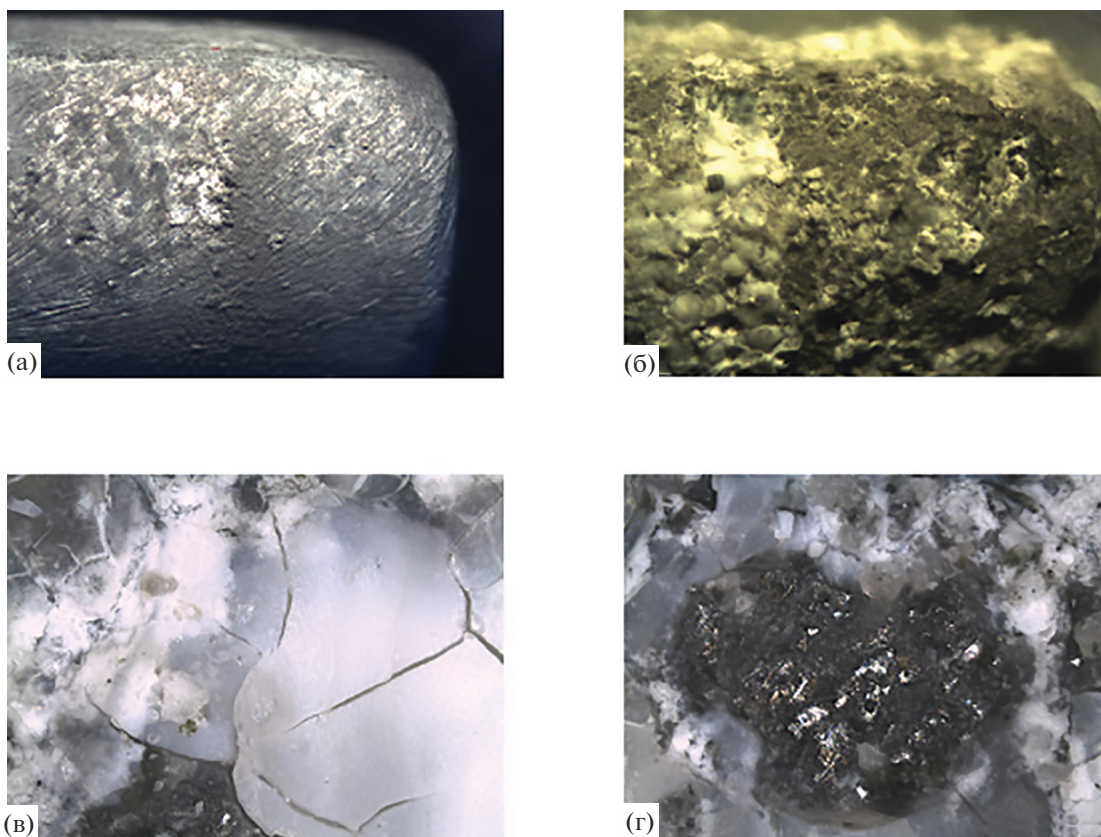
Фаза	Пр.гр.	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>C</i> , мас. %	Card (PDF4)
Al–Zn						
Al	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	4.050		66.410	74.6	04-012-7848
Zn	<i>P63/mmc</i>	2.667	4.934	30.396	25.4	04-007-2123
Al ₂ O ₃						
Al ₂ O ₃	<i>R$\bar{3}c$</i>	4.759	12.991	254.77	88.3	04-004-2852
(H ₃ O)Al ₁₁ O ₁₇	<i>P63/mmc</i>	5.594	22.581	611.96	11.7	04-010-5101

ных испытаний (рис. 1в). На некоторых участках покрытие разрушилось полностью и обнажился исходный сплав (рис. 1г). В целом можно отметить, что коррозии подверглась вся поверхность образца без исключения.

Образец 2 после напыления имел ровное, визуально однородное покрытие (табл. 1, рис. 2а), но после коррозионных испытаний получил очаговое поражение (рис. 2г), при этом на образце сохранились обширные участки неповрежденного Al₂O₃-покрытия (рис. 2б, 2в). После коррозии покрытие стало более рыхлым (рис. 2д) и неоднородным (рис. 2е). Глубина очагового поражения была настолько велика, что изменились геомет-

рические размеры и форма образца (рис. 2б, 2в). На разрушенной поверхности наблюдались продукты коррозии желто-зеленого и белого цвета.

Образец 3 (табл. 1) до испытаний имел однородный слой покрытия без явных наплывов (рис. 3а). В результате воздействия агрессивной среды произошли изменения на всей поверхности (рис. 3б) и, так же как у образца 1, на поверхности образовался налет белого цвета из продуктов коррозии и видны участки незащищенного сплава (рис. 3в). Однако в отличие от образца 1, у образца 3 слой белых хлопьев формировался островками, покрытие имело склонность к растрескиванию, а на поверхности наблюдались кристаллы NaCl (рис. 3г).

**Рис. 1.** Образец 1 до (а, в) и после коррозионных испытаний (б, г): $\times 20$ (а, б), $\times 200$ (в, г).

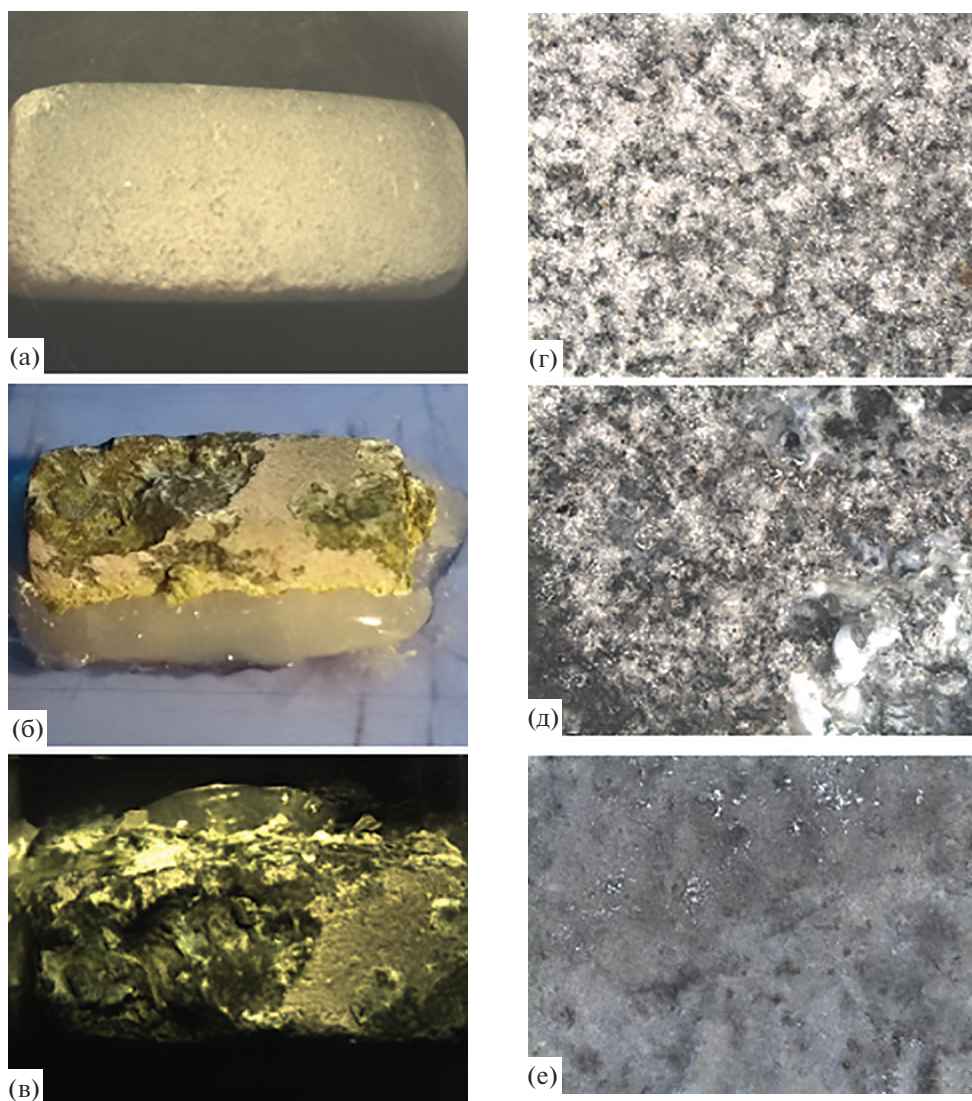


Рис. 2. Образец 2: общий вид до (а) и после коррозионных испытаний (б, в); Al_2O_3 -покрытие до (г) и после коррозионных испытаний (д, е): $\times 100$.

Поверхность сравнительно однородного исходного покрытия образца 4 (табл. 1) после испытаний приобрела различные оттенки, что позволяет предположить избирательное воздействие агрессивной среды на материал покрытия. Это объясняется химическим взаимодействием коррозионной среды с диффузионным слоем или самим сплавом GdTbDyHoY через микропоры в покрытии (рис. 4). При меньшем объеме разрушений по сравнению с образцом 2, природа их коррозионных процессов схожа, о чем говорят форма рельефа и цвет образовавшихся продуктов коррозии.

Анализ шлифов подтвердил, что характер коррозионного разрушения основного сплава, главным образом, определялся не его химическим составом, а типом напыленного покрытия. Поэтому для дальнейшего обсуждения были выбра-

ны образцы GdTbDyHoSc с покрытием Al_2O_3 и GdTbDyHoY с покрытием Al-Zn (2 и 3, табл. 1).

Коррозионные разрушения сплавов, покрытых Al_2O_3 (рис. 5а), носили локальный характер (местная коррозия), тогда как алюмоцинковое покрытие разрушилось практически полностью (сплошная коррозия) (рис. 5б). Характер коррозионного поражения свидетельствует о том, что покрытие Al_2O_3 эффективно препятствует контакту агрессивной среды с материалом сплава вне зависимости от толщины (рис. 5в), является коррозионно стойким, тогда как алюмоцинковое покрытие подвергается активному разрушению (рис. 5г). Для обоих образцов (рис. 6), по виду разрушения, коррозия преимущественно является структурно избирательной (по телу зерна), а выделения отдельных фаз продуктов коррозии по границам зерен и

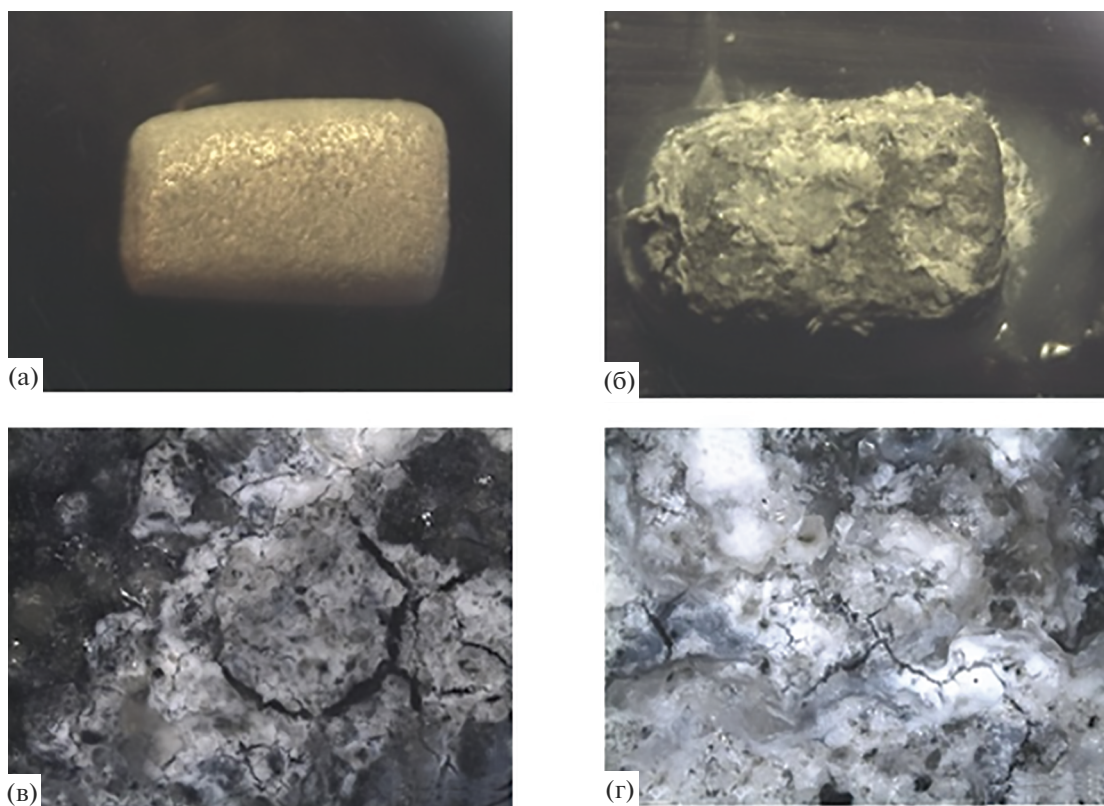


Рис. 3. Образец 3 до (а) и после коррозионных испытаний (б–г): $\times 10$ (б), $\times 100$ (в), $\times 200$ (г).

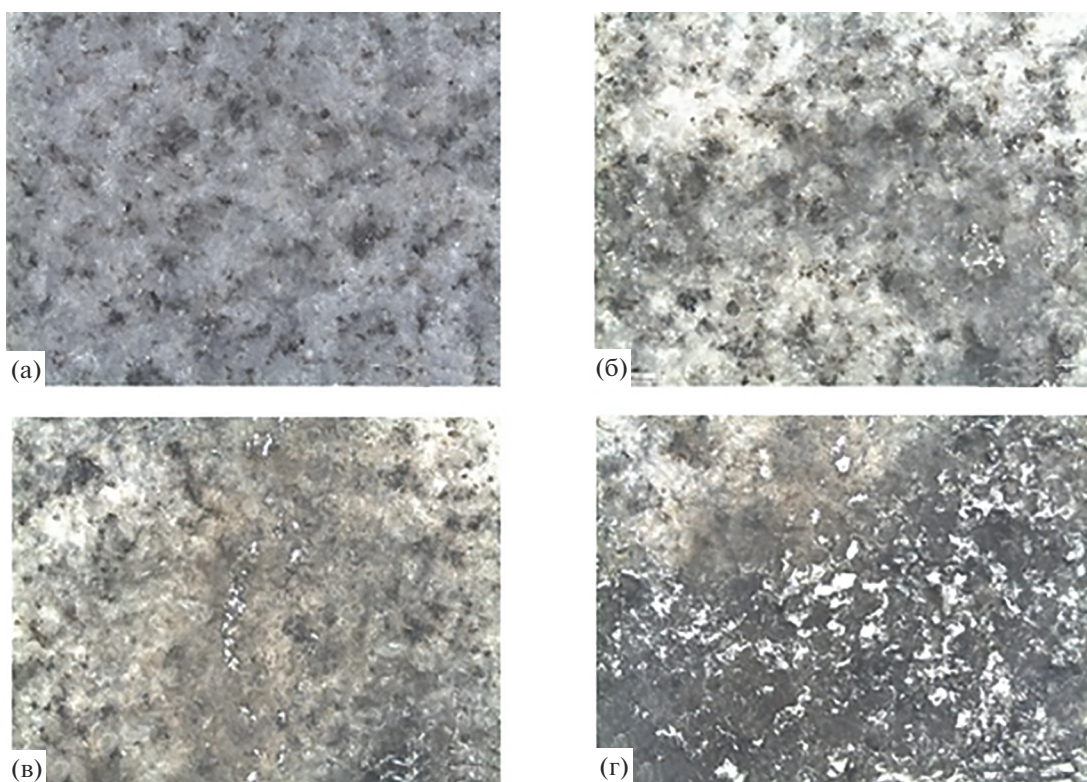


Рис. 4. Поверхность образца 4 до (а) и после (б–г) коррозионных испытаний: $\times 100$.

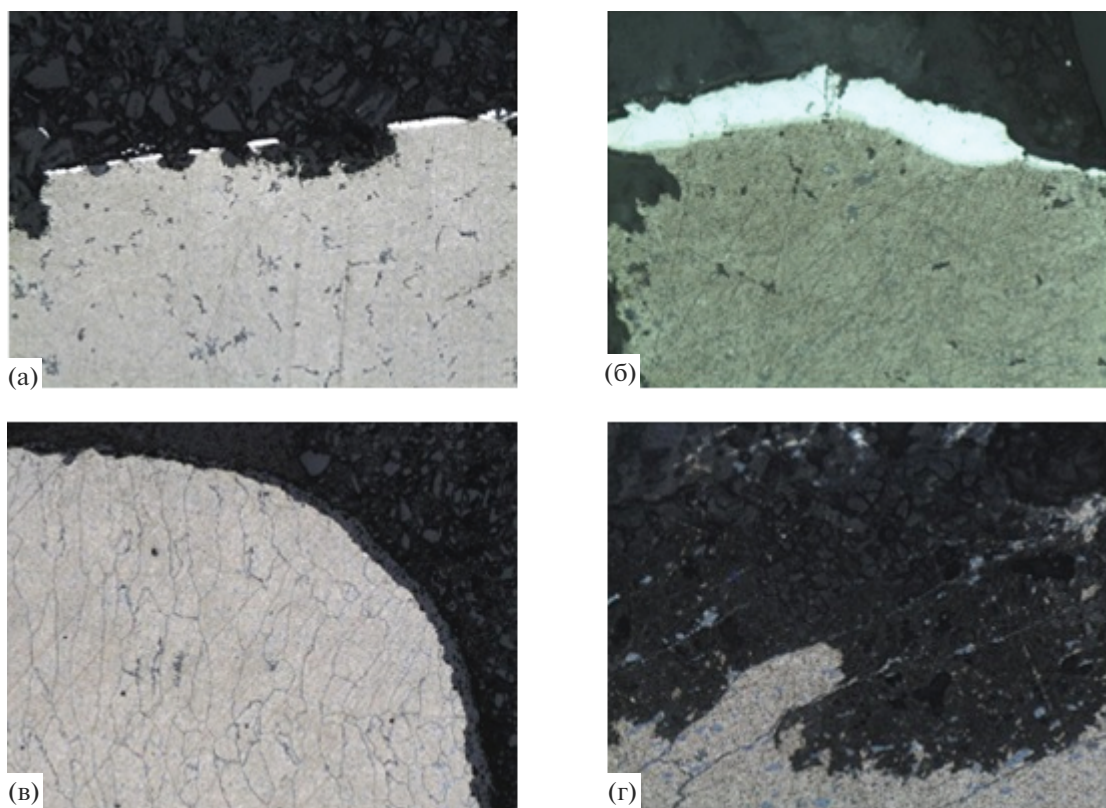


Рис. 5. Микрофотографии шлифов образцов 2 (а, в) и 3 (б, г) после коррозионных испытаний при разных увеличениях.

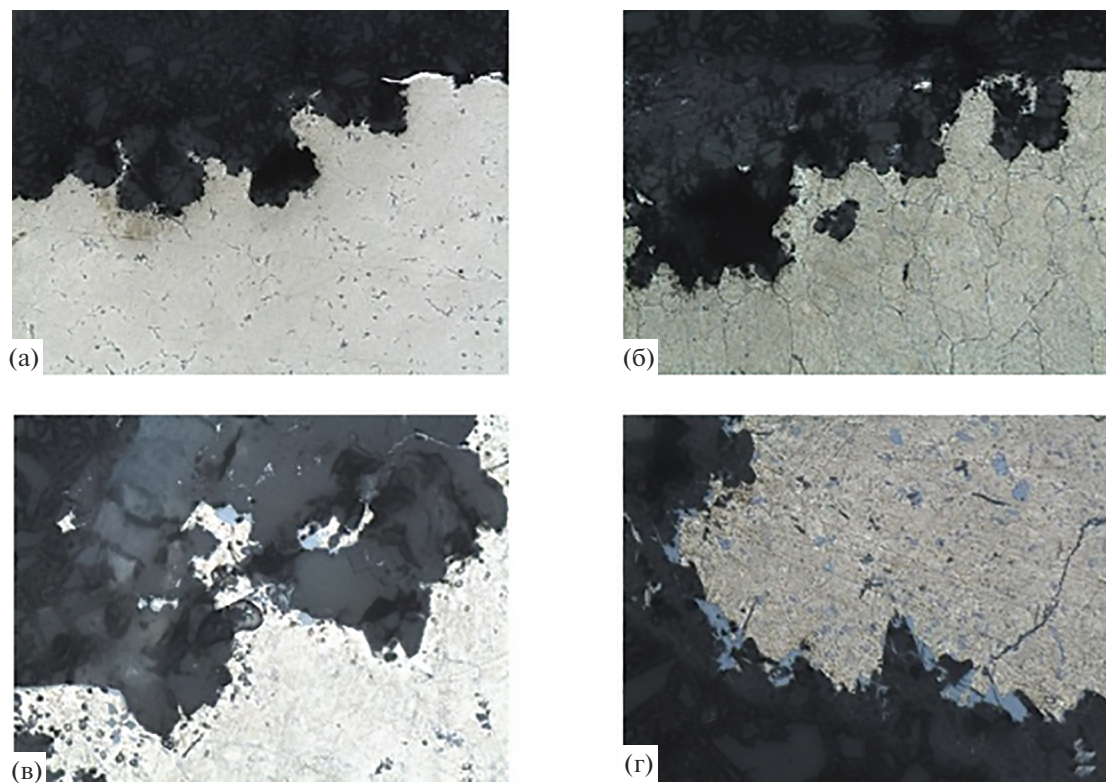


Рис. 6. Микрофотографии образцов 2: $\times 100$ (а), $\times 500$ (в) и 3: $\times 200$ (б), $\times 1000$ (г).

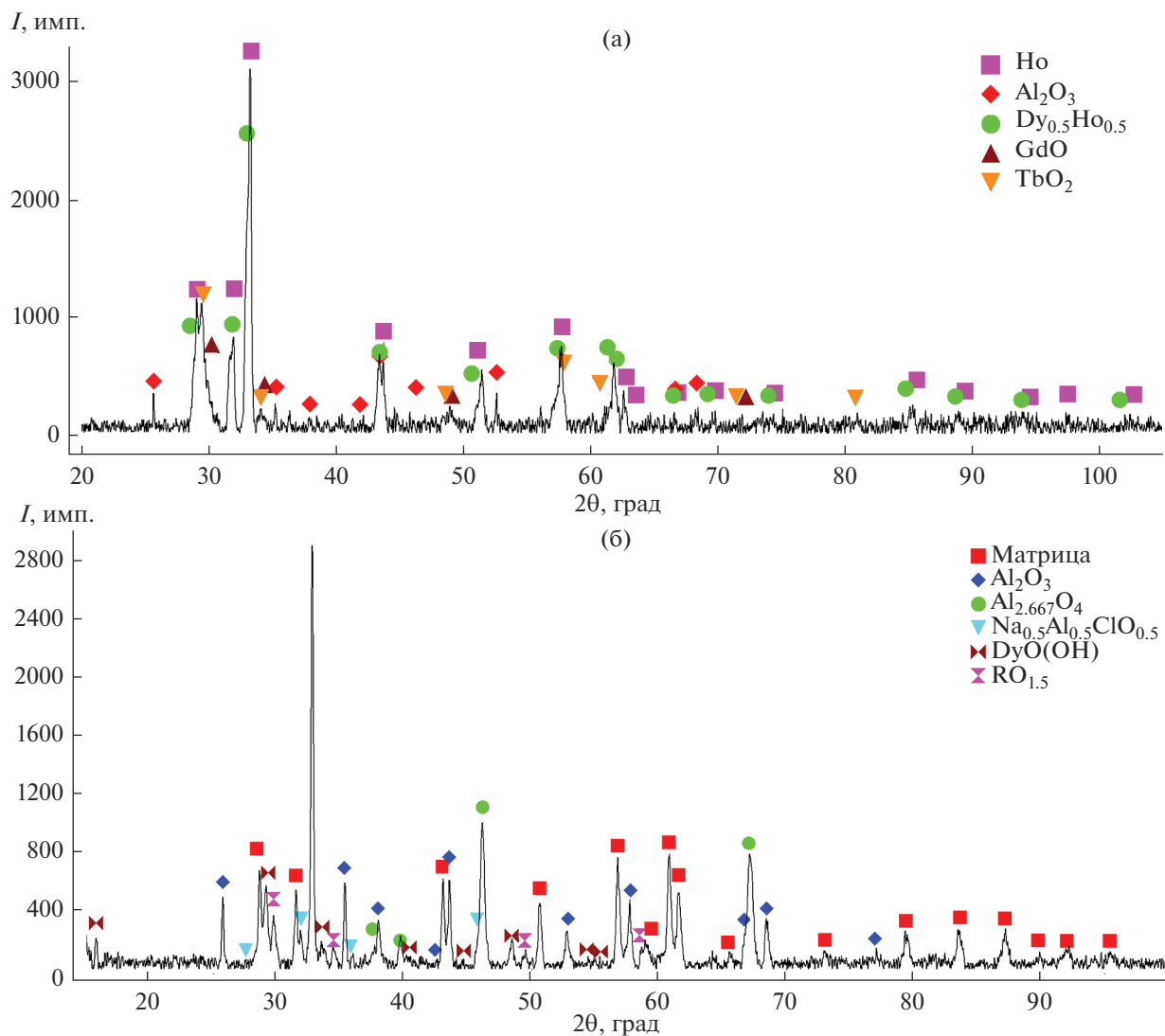


Рис. 7. Дифрактограммы поверхности образца 2 до (а) и после коррозионных испытаний (б).

сами границы зерен основного сплава препятствуют дальнейшему коррозионному разрушению.

При плазменном нанесении покрытия Al_2O_3 в приповерхностном слое возможен распад матрицы с образованием бинарных твердых растворов [16] и последующим окислением компонентов (рис. 7а). При проведении коррозионных испытаний в камере соляного тумана наблюдается локальное поражение покрытия Al_2O_3 вплоть до матрицы, что связано с взаимодействием Al_2O_3 с NaCl и подтверждается образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$) и соли $\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{ClO}_{0.5}$ (рис. 7б). Подобное поведение согласуется с результатом, полученным в работе [17]. На открывшихся участках наблюдается образование оксидов и гидроксидов РЗМ (рис. 7б).

При нанесении алюмоцинкового покрытия в контактном слое происходит взаимодействие компонентов матрицы с цинком и алюминием, что

подтверждается результатами анализа поверхности до коррозионных испытаний (рис. 8а). Толщина исходного покрытия достигает сотен микрон. Рентгенофазовый анализ образцов после коррозионных испытаний в камере соляного тумана не показал наличия на поверхности следов первоначального покрытия, что подтверждается результатами металлографического анализа (рис. 5б, 5г). При этом необходимо отметить формирование рентгеноаморфного слоя (рис. 8б).

Коррозия сплавов, покрытых алюмоцинком. Алюмоцинковое покрытие широко используется в качестве защитного для сталей. Механизм работы покрытия, содержащего алюминий и цинк, следующий: в начале коррозионного процесса, при попадании соляного тумана на поверхность покрытия, происходит химическая коррозия металлов, входящих в покрытие. Алюминий, образуя плотную оксидную пленку, препятствует окис-

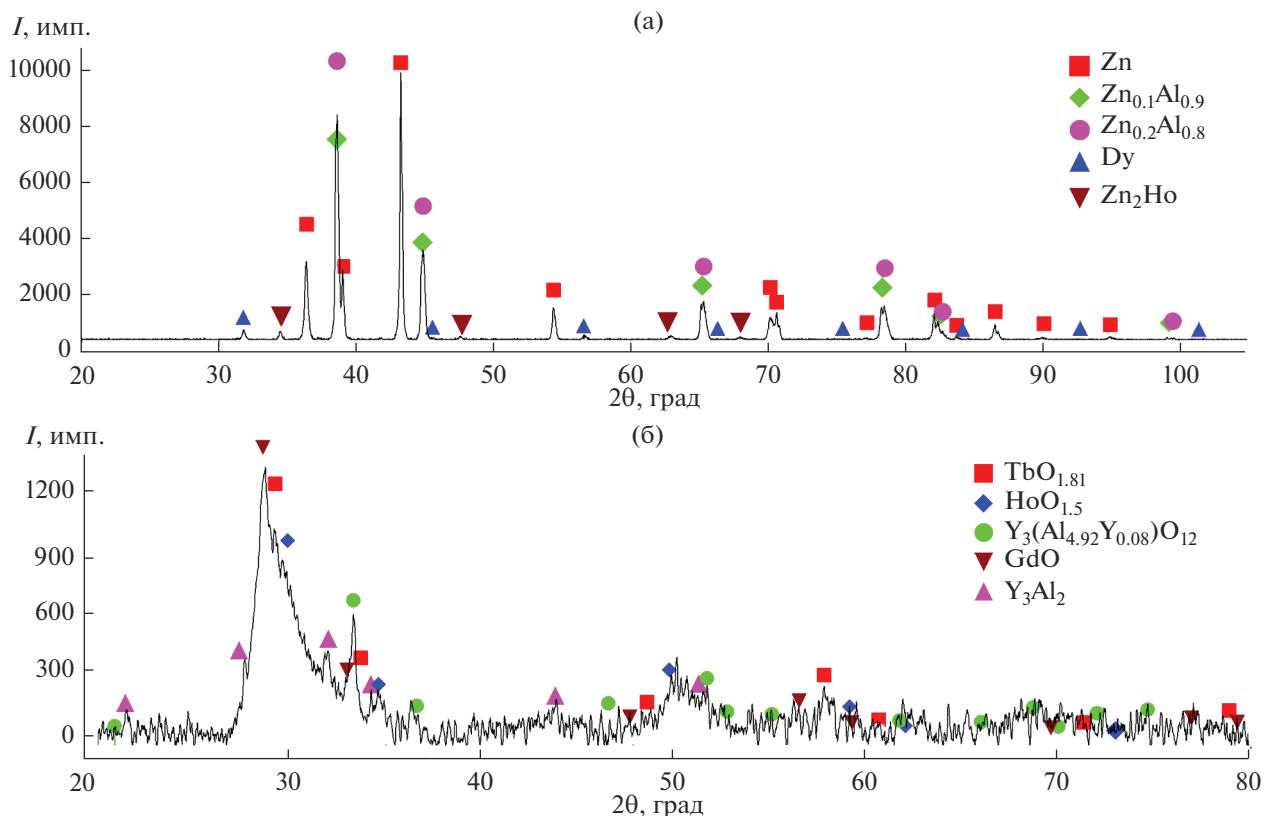


Рис. 8. Дифрактограммы поверхности образца 3 до (а) и после коррозионных испытаний (б).

лению материала подложки и проникновению кислорода в объем покрытого образца. Цинк, в свою очередь, должен брать на себя функцию восстановителя, анода при возникновении электрохимической коррозии, окисляясь и восстанавливая оксиды более электроположительного металла (в стали это железо). При покрытии алюмоцинком образцов, состоящих из РЗМ, наблюдается иная картина: алюминий, взаимодействуя с раствором NaCl, начинает окисляться с образованием продуктов коррозии в виде $Al(OH)_3$ (возможно, рентгеноаморфная фаза). В местах нарушения защитного покрытия, пор и иных дефектов, полученных при плазменном нанесении, а также в результате химического взаимодействия покрытия со средой высока вероятность образования капилляров, размеры которых позволяют проникнуть раствору NaCl в зону примыкания алюмоцинка и РЗМ-подложки. Как следствие, образуется гальванопара между алюминием (либо цинком), выступающим в роли катода ввиду более положительных электрохимических потенциалов, и РЗМ, потенциалы которых отрицательнее потенциала цинка и алюминия более чем на 1 В [18]. При такой большой разнице стандартных электродных потенциалов коррозионный процесс протекает очень быстро и на поверхности РЗМ под слоем покрытия образуется слой нерастворимых окси-

дов $RO_{1.5}$ (рис. 8б), которые тормозят дальнейший анодный процесс.

Коррозия сплавов, покрытых Al_2O_3 . Оксидное покрытие показывает лучшее сопротивление коррозии как само по себе, так и по оценке деградации защищаемого сплава РЗМ. Так как оксид алюминия при условиях, создаваемых в камере соляного тумана, является изолятором, то процесс электрохимической коррозии отсутствует. В местах качественного беспористого нанесения покрытия отсутствует разрушение образца, что говорит о возможности применения этого материала в качестве защитного покрытия. Взаимодействие Al_2O_3 с раствором NaCl делает его ограниченно годным для защиты сплава РЗМ в условиях соляного тумана. Ограничения касаются времени испытания образцов и толщины нанесенного покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследована возможность использования Al_2O_3 и $Al : Zn (1 : 1)$ в качестве защитных покрытий ВЭС РЗМ $GdTbDyHoSc$ и $GdTbDyHoY$ от коррозии в камере соляного тумана.

Установлено, что для всех исследованных образцов коррозионное воздействие в условиях соляного тумана приводит к деградации основного

материала, что связано с высокой химической активностью исходных компонентов сплава.

Показано, что образцы с покрытием Al_2O_3 в условиях соляного тумана разрушаются по механизму локальной активации поверхности, появляется питтинговая коррозия и при этом сохраняется значительная доля покрытия на основном материале. Это обусловлено взаимодействием Al_2O_3 с раствором NaCl , что допускает использование данного покрытия для защиты сплава РЗМ в условиях соляного тумана в течение короткого времени.

Образцы с покрытием $\text{Al} : \text{Zn} (1 : 1)$ в условиях соляного тумана показывают меньшую стойкость, чем образцы с покрытием из Al_2O_3 , вследствие химического взаимодействия между алюминием и раствором хлорида натрия. В результате увеличивается дефектность покрытия, хлорид натрия проникает в поры и работает как электролит в гальваническом элементе РЗМ| NaCl | AlZn . При этом на поверхности обнажившегося РЗМ образуется слой нерастворимых оксидов, которые тормозят дальнейший анодный процесс.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-43-00015 с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельчинский Б.Р., Балякин И.А., Юрьев А.А., Ремпель А.А. Высокоэнтропийные сплавы: исследование свойств и перспективы применения в качестве защитных покрытий // Успехи химии. 2022. Т. 91. С. RCR5023. <https://doi.org/10.1070/RCR5023>
2. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // Физ. мет. металловед. 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841. <https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
3. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Ilinykh N.I., Rempel A.A. Analysis of the Probability of Synthesizing High-Entropy Alloys in the Systems Ti–Zr–Hf–V–Nb, Gd–Ti–Zr–Nb–Al, and Zr–Hf–V–Nb–Ni // Phys. Mesomech. 2021. V. 24. № 6. P. 701–706. <https://doi.org/10.1134/S1029959921060084>
4. Chen T.K., Shun T.T., Yeh J.-W., Wong M.S. Nanostructured Nitride Films of Multi-Element High-Entropy Alloys by Reactive DC Sputtering // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 188–189. P. 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.023>
5. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and Properties of High-Entropy Alloys // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 61. P. 1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
6. Takeuchi K., Amiya T., Wada K., Yubuta W., Zhang W. High-Entropy Alloys with a Hexagonal Close-Packed Structure Designed by Equi-Atomic Alloy Strategy and Binary Phase Diagrams // JOM. 2014. V. 66. P. 1984–1992. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1085-x>
7. Chang C.-H., Titus M.S., Yeh J.-W. Oxidation Behavior between 700 and 1300°C of Refractory TiZrNbHfTa High-Entropy Alloys Containing Aluminum. // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. P. 1700948. <https://doi.org/10.1002/adem.201700948>
8. Батаева З.Б., Руктуев А.А., Иванов И.В., Юргин А.Б., Батаев И.А. Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2021. Т. 23. № 2. С. 116–146. <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146>
9. Рыльцев Р.Е., Эстемирова С.Х., Ягодин Д.А., Стерхов Е.В., Упоров С.А. Структура, термическая стабильность и транспортные свойства жаропрочного высокоэнтропийного сплава ZrTiHfNb // ФТТ. 2021. Т. 63. № 12. С. 1974–1977. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2021.12.51652.29s>
10. Упоров С.А., Эстемирова С.Х., Стерхов Е.В., Зайцева П.В., Скрьльник М.Ю., Шуняев К.Ю., Ремпель А.А. Особенности кристаллизации, структуры и термической стабильности высокоэнтропийных сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY // Расплавы. 2022. № 5. С. 443–453. <https://doi.org/10.31857/S0235010622050097>
11. Gates-Rector S., Blanton T. The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database // Powder Diffr. 2019. V. 34. № 4. P. 352–360. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
12. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. № 2. P. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
13. Ilinykh S.A., Sarsadskih K.I., Chusov S.A., Korolev O.A., Achmetshin S.M., Krashanin V.A. The Study of Powder Coatings Based on Al and Ni, Obtained by Supersonic Plasma Spraying // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1281. P. 012027. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1281/1/012027>
14. Ильиных С.А., Криворогова А.С., Ильиных Н.И., Долматов А.В., Гельчинский Б.Р., Леонтьев Л.И. Упрочнение деталей машин и механизмов, изготовленных из алюминиевых сплавов, методом сверхзвукового плазменного напыления // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Материалы 14-й Международной научно-технической конференции, посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси. Минск, 2020. С. 473–479.
15. Ilinykh S.A., Krashanin V.A., Ilinykh N.I., Leontiev L.I. Modification of the Surface of Structural Materials by Concentrated Energy Flows in order to Improve their Performance Properties // Key Eng. Mater. 2022. V. 910. P. 507–513. <https://www.scientific.net/KEM.910.507>
16. Spedding F.H., Sanden B., Beaudry B.J. The Er–Y, Tb–Ho, Tb–Er, Dy–Ho, Dy–Er and Ho–Er Phase Systems // J. Less-Common Met. 1973. V. 31. P. 1–13.
17. Оситов К.А., Галкин Б.Д., Уразалиев У.С. Электронографическое исследование структуры пленок системы окис алюминия–вольфрам // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1973. Т. 9. № 10. С. 1738–1740.
18. Гемпел К.А. Справочник по редким металлам; пер. с англ. М.: Мир, 1965. 946 с.