

В.Н. Анциферов, академик РАН,
директор «Центра порошкового материаловедения»
Пермского технического университета,

В.Я. Буланов, академик РАН, д.т.н., проф.,
главный научный сотрудник лаборатории порошковой
металлургии Имет УрО РАН

О СВЕРХРАСТВОРИМОСТИ МЕТАЛЛОВ В ЖЕЛЕЗНОЙ ПОРОШКОВОЙ МАТРИЦЕ

На основании критического анализа правила Юм-Розери и проведенных экспериментов установлено, что введение в композицию АБ некоторых веществ, например фтористого кальция, вызывает понижение концентрации электронов, приходящихся на одну элементарную ячейку металлической матрицы. Это позволяет при образовании твердого раствора большему количеству легирующего элемента растворяться в металле растворителе, т. е. снимается действие правила Юм-Розери об ограничении растворимости из-за высокой электронной концентрации в матрице композиции.

Известно, что растворимость в бинарных металлических системах обеспечивается в том случае, когда атомы различных элементов, смешиваясь в различных соотношениях, способны образовывать общую кристаллическую решетку.

При образовании двух твердых растворов из расплавов действуют следующие правила Юм-Розери [1, 2]:

1. Если различие в размерах атомов компонентов, образующих сплав, превышает примерно 14-15%, то растворимость в твердом состоянии должна быть ограниченной. В пределах благоприятной области размерный фактор имеет второстепенное значение, и общая величина растворимости в твердом состоянии будет определяться и другими факторами.

2. Образование устойчивых промежуточных соединений должно сужать область ограниченных твердых растворов. Вероятность образования таких соединений определяется химическим родством компонентов, принимающих участие в образовании композитов, и будет тем больше, чем более электроотрицательным окажется один из элементов и электроположительным другой. Этот принцип известен под названием эффекта электроотрицательности.

3. Экспериментальное изучение показало, что во многих системах композитов одним из наиболее важных факторов, определяющих растворимость в твердых состояниях и устойчивость определенных промежуточных фаз, является электронная концентрация, т. е. число валентных электронов, приходящихся на элементарную ячейку, при условии, что все узлы в кристаллической решетке заняты атомами.

4. Показано, что взаимная растворимость двух элементов в твердом состоянии связана с их валентностью, причем растворимость в элементе с малой валентностью оказывается всегда больше, чем в элементе с большей валентностью – это так называемый эффект относительной валентности.

Если удастся управлять вышеизложенными факторами, то возможно увеличение растворимости сверх предела для многих бинарных систем. Для доказатель-

ства достоверности гипотезы были проведены теоретические и экспериментальные исследования как общего характера данного явления, так и на примере конкретного соединения (фтористого кальция), введение которого в композицию подрывает известные правила Юм-Розери и провоцирующего сверхпредельную растворимость металлов в железной матрице. При этом фтористый кальций, диссоциировавший на фтор и кальций, может частично (следы) оставаться в композиции или полностью улетучиваться, т. к. температура плавления кальция 1115 К, а гомогенизирующий отжиг идет при температуре 1473 К.

Авторами создана новая серия композиционных материалов, например дисперсно-упрочненные и легированные материалы на основе железа, нашедших применение в ряде отраслей промышленности [3, 4, 5, 6, 7]. В качестве легирующих элементов в порошковых сталях наибольшее распространение получили элементы VI группы периодической системы Cr, Mo, W. Все эти элементы образуют с железом твердые растворы – ограниченные (Mo и W) и неограниченные (Cr) и являются α -стабилизаторами, то есть выклинивают γ -область на диаграмме состояния. Это позволяет распространить закономерности и корреляции, обнаруженные при изучении какой-либо одной системы, на остальные [3, 4, 5, 6, 7, 8].

Особенности поведения фтористого кальция в различных материалах поставили целый ряд вопросов, связанных с формированием структуры композиционных материалов, содержащих при подшихтовке фтористый кальций. Решение данных вопросов привело к обнаружению описываемого аномального явления. Исследования были проведены методами рентгеноструктурного, спектрального, микрорентгеноспектрального, металлографического анализов. Конечной целью исследований являлась разработка технологий изготовления композиционных материалов со сверхпредельной растворимостью легирующих элементов в железной матрице.

При рентгеновском исследовании электронной плотности систем Me-Mo-CaF₂ была проведена съемка и математическая обработка следующих композиций:

1. Железо особо чистое (0,99997);
2. Молибден чистый (0,9995);
3. Медь чистая (0,9993);
4. Fe + 5 вес. % CaF₂;
5. Mo + 5 вес. % CaF₂;
6. Cu + 1 вес. % CaF₂;
7. Fe + 25 вес. % Mo;
8. (Fe + 25 вес. % Mo) + 5 вес. % CaF₂;
9. Cu + 25 вес. % Mo;
10. (Cu + 25 вес. % Mo) + 1 вес. % CaF₂.

Все композиции были получены смешиванием исходных компонентов, прессованием при давлении 8 т/см³ и спекании в атмосфере водорода в течение 2 часов при температуре 1473 К для композиций на железной основе и 1273 К для композиций на медной основе.

Данные для каждой композиции усреднялись по трем образцам, максимальное отклонение интенсивности рефлекса от средней величины составляло не более 7%, фактор расходимости, подсчитанной по методу, предложенному в [9], составлял 0,05-0,06. Это позволило вычислить проекцию электронной плотности на плоскость с точностью порядка 0,02 эл/Å³, при достаточно высокой разрешающей способности метода 0,026 Å.

Математическая обработка данных проводилась на вычислительной машине ЕС-1022. Программой предусматривалось вычисление всех факторов, кроме структурного, нормирование и построение матрицы структурных амплитуд, вывод значений электронной плотности по трем основным направлениям кубической решетки и построение линий одинаковой плотности на базовой плотности решетки. Диаграммы распределения электронной плотности показывают различие влияния фтористого кальция на формирование электронной структуры чистых металлов и их композиций.

Для молибдена и меди присутствие фтористого кальция почти не сказывается на распределении электронной плотности. Ни в одном из основных направлений кристаллической решетки, т. е. по кратчайшим расстояниям до трех первых координационных сфер, не наблюдается заметных различий в распределении электронной плотности. Это вызвано тем, что в молибдене все шесть электронов, составляющие конфигурацию d⁵s, участвуют в образовании связи [7, 10, 11]. Этим же авторы объясняют высокую стабильность о.ц.к. – решетки. Медь в свою очередь характеризуется заполненной d – подболочкой и весьма высоким статистическим весом атомных стабильных конфигураций (СВАК~96%). Вследствие этого возмущения, вносимые фтористым кальцием (по-видимому, достаточно малые), не способны вызвать какие-либо заметные изменения в таких стабильных электронных структурах, какие имеются у меди и молибдена [1, 12, 13, 14, 15, 16, 17].

Присутствие фтористого кальция в железе вызывает уже более заметное изменение электронной плотности. Это связано с тем, что в образовании связи участвуют не все валентные электроны, составляющие конфигурацию d^{6,5} sp^{0,5}, а только три из общей dsp-полосы

Низкий СВАК(~46%) значительно снижает стабильность основной о.ц.к. – структуры и делает ее более чувствительной к внешним возмущениям. Влияние фтористого кальция оказывается тем сильнее, чем менее стабильна кристаллическая решетка.

Последнее наглядно иллюстрируется на примере метастабильной решетки насыщенного твердого раствора молибдена в железе. В этом случае стабильность решетки очень низка и весьма чувствительна к различного рода возмущениям. Из анализа распределения электронной плотности композиции Fe-Mo видно, что подавляющее большинство электронов, участвующих в рассеянии, сконцентрировано вблизи атомных остовов в узлах кристаллической решетки. При введении фтористого кальция резко повышается концентрация рассеивающих электронов в октаэдрических и тетраэдрических пустотах.

В данном случае нельзя говорить об увеличении плотности электронов решетки в целом, что должно было бы привести к резкому изменению электропроводности материала А, но по данным измерения изменение удельного электросопротивления твердого раствора при комнатной температуре не превышает электросопротивления бинарного сплава. Следовательно, анализируя распределение электронной плотности в системе Fe-Mo-CaF₂, можно сказать, что при достижении предела стабильности о.ц.к.-фазы под влиянием фтористого кальция происходит перераспределение электронов в кристаллической решетке таким образом, чтобы увеличить стабильность о.ц.к.-фазы при большей концентрации молибдена.

В случае медно-молибденовой композиции стабильность решетки меди очень высока, что характеризует очень низкую растворимость молибдена в меди, поэтому нельзя ожидать сильного влияния фтористого кальция на распределение электронной плотности в медно-молибденовой композиции.

Замер микротвердости показал, что существует прямая зависимость между микротвердостью твердого раствора и содержанием молибдена в композиции.

В композициях без фтористого кальция микротвердость твердого раствора прямо пропорционально зависит от содержания молибдена вплоть до насыщения твердого раствора. После насыщения микротвердость твердого раствора остается неизменной. Некоторое отклонение линейной зависимости при малых концентрациях молибдена объясняется фазовым наклепом при закалке спеченных композиций из γ – области. В композициях с фтористым кальцием общий характер зависимости микротвердости твердого раствора от содержания молибдена такой же, как в композициях без фтористого кальция. Однако граница насыщения твердого раствора сдвигается в область более высоких концентраций.

Были приготовлены образцы композиций Fe-Mo и Fe-Mo-CaF₂, содержащих от 0 до 20 ат. % Mo и 12 об. % CaF₂. Образцы спекались в атмосфере осушенного водорода при температурах 1373, 1423, 1473 К в течение 2 и 4 часов. С целью фиксирования высокотемператур-

ного состояния образцы подвергались закалке в воду с температуры спекания. Для учета фазового наклепа производилась закалка в воду контрольных образцов из чистого железа. Рентгенографическое исследование полученных образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-0,5 и ДРОН-2 с использованием хромового и молибденового $K\alpha$ -излучений.

Введение фтористого кальция приводит к смещению линии (211) твердого раствора в область меньших углов, что означает увеличение параметра кристаллической решетки [18]. Одновременно линия становится более размытой, что можно объяснить наличием областей твердого раствора с непрерывным изменением содержанием молибдена – микронегомогенностью твердого раствора. Было выдвинуто предположение, что твердый раствор находится в неравновесном состоянии. С целью приведения структуры в равновесное состояние было предпринято длительное гомогенизирующее спекание при температуре 1473 К в течение 200 часов. Анализ формы линии показал, что такое длительное спекание практически не меняет форму линии и обнаруженная микронегомогенность твердого раствора соответствует псевдоравновесному состоянию структуры при этих условиях формирования. В связи с этим было предпринято исследование концентрационного распределения твердого раствора [19].

Концентрационное распределение молибдена в железе показывает, что даже в бинарных композициях существует некоторая негомогенность. Однако ширина концентрационного пика очень мала и соответствует обычным статистическим колебаниям концентрации в поликристаллическом сплаве. Введение фтористого кальция приводит к образованию весьма обширной концентрационной области существования непрерывного ряда твердых растворов. Основной вклад (более 50% по массе) вносят твердые растворы в концентрационном интервале 17-19 ат. %, что на 5-7 ат. % больше известного по литературным данным предела растворимости молибдена в железе [5, 8].

Исследования зависимости параметра кристаллической решетки твердого раствора от концентрации легирующего элемента в композициях Fe-Mo показали, что пределы растворимости молибдена в железе в композиционных материалах хорошо согласуются с таковыми для литых сплавов, известными из литературных источников [20, 21, 22]. В системе Fe-Mo, как и следовало ожидать, наблюдается отклонение от закона Vegarda, предполагающего линейную зависимость параметра кристаллической решетки твердого раствора от концентрации молибдена. Насыщение характеризуется переломом в ходе кривой при концентрациях 8; 8,7 и 11,3 ат. % при температурах соответственно 1373, 1423, 1473К, и при дальнейшем увеличении концентрации молибдена в композиции параметр кристаллической решетки твердого раствора остается неизменным, что означает неизменность концентрации молибдена в твердом растворе без добавок фтористого кальция. Оставшийся молибден образует с железом интерметаллидные соединения.

При введении фтористого кальция зависимость параметра кристаллической решетки твердого раствора в интервале концентраций от 0 до 12 ат. % Mo совпадает с аналогичной зависимостью для композиций без фтористого кальция. Однако при дальнейшем увеличении содержания молибдена в композиции перелом в ходе кривой наступает при концентрациях 11,3; 12 и 14,8 ат.% при температурах соответственно 1373, 1423, 1473К, что с учетом погрешности эксперимента на 3-4 ат. % больше известного предела растворимости. В то же время введение фтористого кальция в чистые молибден и железо при спекании в этом интервале температур никакого влияния на параметры кристаллических решеток этих элементов не оказывает.

Таким образом, можно утверждать, что в полном соответствии с известными из литературных источников данными ни фтор, ни кальций твердого раствора с указанными элементами в композиции не образуют. И по данным химического анализа, после гомогенизирующего спекания частично или полностью отсутствуют – улетучиваются.

Важной характеристикой является также соотношение присутствующих в композиции фаз. Из литературных данных известно, что помимо твердого раствора молибдена в железе в структуре композиции могут встретиться два типа интерметаллидов и твердый раствор железа в молибдене. Присутствие последнего маловероятно, так как при используемом размере частиц порошков молибдена и железа при температурах спекания 1373 – 1473К, как было показано выше, спекание в течение двух часов почти полностью приводит структуру в равновесное состояние.

Проведенные исследования выявили некоторые явления, связанные с взаимодействием частиц фтористого кальция с металлической матрицей. Проанализируем возможные модели взаимодействия.

Во-первых, введение дисперсных частиц фтористого кальция в состав шихты приводит в процессе спекания к образованию на металлических частицах тонкой кальцийфторидной пленки, которая оказывает влияние на процесс прессования порошковых брикетов. Это влияние неоднозначно.

С одной стороны, эта пленка облегчает проскальзывание металлических частиц друг относительно друга, а с другой стороны, уменьшая эффективную площадь металлического контакта, уменьшает сцепление порошинок друг с другом и увеличивает упругое последствие при выпрессовке.

Во-вторых, при спекании в атмосфере водорода фтористый кальций выделяет в небольших количествах ионы фтора, которые оказывают сильное активизирующее действие на процесс спекания спрессованных брикетов, значительно повышая усадку в процессе спекания.

В-третьих, обнаружена частичная ионизация поверхности атомов металлических частиц, которая приводит к гетерогенному превышению предела растворимости молибдена в железе.

Фтористый кальций, как химическое соединение с высокой степенью ионных связей, обладает активной поверхностью, что объясняет высокую адгезионную способность. С другой стороны, особенности кристаллического строения позволяют фтористому кальцию при нормальных условиях иметь ограниченные плоскости двух типов, незначительно различающиеся величиной поверхностной энергии. При высоких температурах увеличенная молекулярная подвижность стремится перестроить поверхность частиц таким образом, чтобы граница частиц состояла из плоскостей с наименьшим значением поверхностной энергии.

При этом неизбежно происходит удаление с поверхности некоторой части поверхностных атомов фтора, способных мигрировать в окружающую среду. Это объясняет и наличие ионов фтора в тщательно осушенной водородной атмосфере спекания, и активацию процесса спекания по всему объему спрессованных заготовок с очень маленькой долей открытой пористости.

Появление поверхностных состояний при сколе частиц фтористого кальция, повышающих внутреннюю энергию частиц, частично снимается при возникновении контакта поверхностей металлической частицы с частицей фтористого кальция.

При возникновении такого контакта поверхностные атомы металлических частиц попадают в зону действия сильного кристаллического поля решетки фтористого кальция, причем образование связи ионной и металлической поверхностей вызывает локализацию в межповерхностном слое некоторой части делокализованных электронов металлической матрицы.

Это вызывает понижение концентрации электронов, приходящихся на одну элементарную ячейку металлической матрицы, и позволяет при образовании твердого раствора большому количеству легирующего элемента раствориться в металле-растворителе и остается в таком состоянии после улетучивания фтористого кальция в результате гомогенизирующего спекания.

Рассмотрение условий возникновения сверхпределной растворимости показывает, что пока можно говорить об ограниченном количестве бинарных систем, на которых можно ожидать заметного проявления сверхпределной растворимости. Эти системы должны удовлетворять вполне определенным требованиям:

1. Компоненты систем должны быть инертны по отношению к водороду, то есть не вступать с ним во взаимодействие с образованием химических соединений. Это требование сразу же ограничивает число систем, оставляя только металлы групп VIa, VIIIa, VIIIb, VIIIc, Ib. Компоненты систем должны иметь легко восстанавливаемые в водороде оксиды, что позволяет на начальной стадии процесса спекания очистить поверхности металлических частиц от покрывающей их пленки оксидов и других соединений.

2. Необходимость связующей стабильности атомных конфигураций. Растворимые атомы должны образовывать связи с атомами-растворителями, близкие к таковым в беспримесной матрице. Это требование вклю-

чает помимо обычных правил Юм-Розери о совпадении типа кристаллической решетки необходимость определенного соотношения статистических весов атомных стабильных конфигураций (СВАСК) d^0, d^5, d^{10} , что определяет устойчивость той или иной модификации твердого раствора в сплаве [22, 24, 25, 26]. В табл. 1 приведены сведения о выбранных элементах VIa, VIIIa, VIIIb, VIIIc, Ib групп. Видно, что наиболее подходящие системы могут быть образованы элементами VIa - VIIIa и VIIIc - Ib групп.

Таблица 1. Электронная конфигурация и кристаллическая структура элементов VIa, VIIIa, VIIIb, VIIIc и Ib групп.

Группа	Элемент	Состояние изолированного атома	СВАСК, %	Атомный радиус r_0)	Кристаллическая решетка r_0)
			d^0 d^5 d^{10}		
VIa	Cr	$3d^5 4s^1$	27 73 0	1,249	о.ц.к.
	Mo	$4d^5 5s^1$	16 84 0	1,363	о.ц.к.
	W	$5d^5 6s^2$	6 94 0	1,371	о.ц.к.
	Fe	$3d^6 4s^2$	0 46 54	1,241	г.ц.к.
VIIIa	Ru	$4d^7 5s^1$	- - -	1,368	г.п.у
	Os	$5d^7 6s^2$	- - -	1,367	г.п.у
	Co	$3d^7 4s^2$	0 18 82	1,257	г.ц.к.
VIIIb	Rh	$4d^8 5s^1$	0 13 87	1,345	г.п.у
	Jr	$5d^8 6s^1$	- - -	1,354	г.п.у
	Ni	$3d^8 4s^2$	0 6 94	1,246	г.ц.к.
VIIIc	Pd	$4d^{10} 5s^0$	0 6 94	1,246	г.п.у
	Pt	$5d^9 6s^1$	0 6 94	1,375	г.п.у
	Cu	$3d^{10} 4s^1$	- - -	1,387	г.п.у
Ib	Ag	$4d^{10} 5s^1$	0 2 98	1,445	г.п.у
	Au	$5d^{10} 6s^1$	0 3 97	1,442	г.п.у

) Атомный радиус показан по данным [27].

**) Для полиморфных элементов в числителе приведена высокотемпературная модификация.

В дальнейшем при обнаружении других соединений, провоцирующих сверхпределную растворимость, кроме фтористого кальция, возможно обнаружение явления А-Б и в других композициях и перехода к сверхрастворимости от 100% А в Б и до 100% Б в А любых бинарных систем.

В заключение отметим следующее:

1. При контакте поверхностей металлической частицы с частицей фтористого кальция поверхностные атомы металлических частиц попадают в зону действия сильного кристаллического поля решетки фтористого кальция, при этом образование связи ионной и металлической поверхностей вызывает локализацию в межповерхностном слое некоторой части делокализованных атомов металлической матрицы.

Это в свою очередь вызывает понижение концентрации электронов, приходящихся на одну элементарную ячейку металлической матрицы, и позволяет при образовании твердого раствора большому количеству легирующего элемента растворяться в металле-растворителе, т. е. снимается действие правила Юм-Розери об ограничении растворимости из-за высокой электронной концентрации в матрице композита.

2. Обнаружена частичная ионизация поверхности атомов металлических частиц, которая приводит к гетерогенному или гомогенному (в зависимости от размера вводимых частиц порошков) превышению предела растворимости молибдена в железе, т. е. элемент матрицы имеет после ввода фтористого кальция меньшую валентность, а значит и увеличивает растворимость, что снимает четвертое ограничение из правил Юм-Розери об ограничении растворимости из-за большей валентности атомов матрицы.

3. Установлено, что введение фтористого кальция до его улетучивания приводит к смещению линии (211) твердого раствора в область меньших углов, что означает увеличение параметра кристаллической решетки и соответственно создает потенциальную возможность сверхпределной растворимости при различии в размерах атомных радиусов компонентов, образующих порошковую композицию, свыше 14-15% (вопреки правилу Юм-Розери).

Это новое явление благоприятно, например, для композиции Fe-Mo, в которой при концентрационном интервале 17-19% молибдена в железе на 5-7 атомных процентов больше, чем известно из литературных данных по пределам растворимости.

Но в то же время в результате введения композиции CaF_2 в композиции Fe-Cu, Fe-Ag, Fe-Au, даже при

наличии разницы в атомных радиусах превышающих 14-15%, наблюдается явление сверхпределной растворимости, т. е. в этом случае правило Юм-Розери не действует. Следовательно, для достижения сверхпределной растворимости действует и другой механизм, показанный ниже.

В композициях, содержащих фтористый кальций (до его улетучивания), образуется меньше устойчивых промежуточных соединений, т. к. большее содержание легирующих переходит в твердый раствор сверхпределно из-за того, что введение фтористого кальция уменьшает разницу в электроотрицательности и электроположительности обоих электронов (например железа и молибдена), т. е. в данном случае нарушается второе правило Юм-Розери – эффект электроотрицательной валентности, ограничивающей растворимость.

4. Фтористый кальций активизирует поток атомов молибдена вглубь железа и атомов железа вглубь молибденового слоя и таким образом становится невозможным образование интерметаллида молибдена или других элементов из-за невысокой стабильности зарождающейся фазы.

5. Показано, что ни фтор, ни кальций не образуют с указанными элементами в композиции твердых растворов, а только провоцируют создание сверхпределных твердых растворов металлов.

Публикации основных работ авторов

по явлению сверхпределной растворимости металлов в железной матрице бинарных (АВ) порошковых композиций

Анциферов В.Н., Буланов В.Я., Пещеренко С.Н. Исследование аномалии растворимости Мо в Fe методом диффузионной гомогенизации. / РИТЦ ПМ 5 с. Деп. В ВИНТИ №765-1399 от 15.03.99

Швейкин Г.П., Анциферов В.Н., Постников В.С. Влияние дисперсных частиц фтористого кальция на растворимость Мо в Fe. Доклады Академии наук СССР, Физическая химия, 1983, т.261, №6, с. 1386-1388. Поступила в редакцию 15.12.80г.

Анциферов В.Н., Черепанова Т.Г. Губарева Э.М. Влияние фтористого кальция на структурную неоднородность спеченных хромолибденовых сталей. Статья в журнале Порошковая металлургия, №7 (175), 1977, с. 81-85. Поступила в редакцию 02.04.76г.

Пещеренко С.Н., Ярмонов А.Н., Буланов В.Я. Кинематика и электронасыщенность механического легирования в планетарной мельнице. Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. Сб. научных трудов, РИТЦ ПМ, Пермь, 1998, Вып.1, с.160-165

Авторское свидетельство на изобретение. Анциферов В.Н., Губарева Э.М. Спеченный антифрикционный материал на основе железа. №606889. Заявлено 20.12.76., опубликовано 15.05.78, бюллетень №18.

Авторское свидетельство на изобретение Анциферов В.Н., Масленников Н.Н., Половников И.А., Мальцев А.А. Порошковый материал на основе железа. №952990. Заявлено 22.05.89г. Опубликовано 30.06.91. Бюллетень №24.

Авторское свидетельство на изобретение Анциферов В.Н., Черепанова Т.Г., Губарева Э.М., Конторович Б.Н. Металлокерамический антифрикционный сплав. №382733. Заявлено 11.05.71г. Опубликовано 25.05.73г. Бюллетень №23.

Авторское свидетельство на изобретение Анциферов В.Н., Масленников Н.Н., Тимохова А.Н., Терещенко Л.Ф., Золотов А.В., Ионов В.А. №5-62584. Выдано 19.11.84.

Авторское свидетельство на изобретение Анциферов В.Н., Годин Н.Л., Постников В.С. Спеченный эрозионностойкий материал на основе меди. Заявлено 19.07.73г. Опубликовано 14.02.80г.

Анциферов В.Н., Буланов В.Я. О сверхпределной растворимости в железной матрице бинарных (АВ) порошковых композиций. Препринт. Пермь. ПГТУ-ППИ.– 21 с. 2001 г.

Список использованной литературы:

1. Юм-Розери В. Введение в физическое металловедение. Перевод с англ. – М., Металлургия, 1965, 203 с.
2. Физическое металловедение. Перевод с англ. – М., Мир, т. 2-3, 1968. Под ред. Р.Кана.
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Перевод с англ., т. №-2, М., Металлургиздат, 1962, 1488 с.
4. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. Перевод с англ. – М., Мир, 1972, 326 с.
5. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. Перевод с англ. – М., Металлургия, 1973, 760 с.
6. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. – М., Металлургия, 1975, 223 с.
7. Буланов В.Я., Небольсинов В.Н. Прогнозирование свойств спеченных материалов. – М., Наука, 1981.
8. Эллиот Р.П. Структура двойных сплавов. Первод с англ. – М., Металлургия, т. 1-2, 1970, 927 с.
9. Постников В.С., Куимов С.Д., Копкова О.Ф. Получение и свойства оловянистых бронз, содержащих молибдена. – В сб.: Порошковая металлургия, Пермь, №182, 1976, с. 50-54.
10. Липеон Г., Стипл Г., Интерференция порошковых рентгенограмм. Из-во М.: Мир, 1972.
11. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. М.: ГИТТЛ. 1950.

12. Hodge L., Watson R., Ehrenreich H. Renormalised atoms and band theory of transition metals. - Phys. Rev. B: Solid State, 5,1972, p.3953/
13. Самсонов Г.В., Подчерняева И.А., Охремчук Л.Н. Об электронной природе адсорбции s-, p- и f - элементов на d-металлах // Кинетика и катализ, №17,1976 с,86.
14. Корсунский М.И., Генкин Я.Е., Завадинский В.Г. О спектре коллективных возбуждений локально связующих электронов в переходных металлах.- Физика твердого тела, т.12, № 10, с. 3047-3048.
15. Хейне В. Электронная структура металлов. В сб.: "Физика металлов. Электроны", ч.1. Перевод с англ. – М., Мир, 1972, с. 75-128.
16. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. – М., Атомиздат, 1978, 205 с.
17. Шуваев А.Г., Демехин В.Ф. Об определении числа d-электронов в переходных металлах. // ФММ№12,1961, с. 912.
18. Уманский М.М., Зубенко В.В., Залина З.К. К вопросу о прецизионных измерениях параметров элементарной ячейки.- Кристаллография, 5, 1, 1960, с. 51-55.
19. Немошкालенко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов.- Киев, Наукова думка, 1976, 335 с.
20. Дзядыкевич Ю.В. Исследование взаимодействия компонентов в композиционных материалах. В сб.: Исследования в области новых материалов. – Киев, 1977, с. 55-59.
21. Федорченко И.М., Шевчук Ю.Ф., Мирошников В.Н., Борисенко Б.А. Исследование механических свойств при повышенных температурах спеченных материалов на основе железа с добавками кальция.- Порошковая металлургия. № 3, 1976, с. 96-101.
22. Райченко А.И. Диффузионные расчеты для порошковых смесей.- Киев, Наукова думка, 1969, 102 с.
23. Федорченко И.М., Зозуля В.Д., Шевчук Ю.Ф. О смазочных способностях фтористого кальция.// Порошковая металлургия, 310, 1970, с. 44-47.
24. Самсонов Г.В. Роль образования стабильных электронных конфигураций в формировании свойств химических элементов и их соединений. – УХЖ, 31,1965, с.1233-1247.
25. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твердом теле. – М., Наука, 1976, 339с.
26. Жуков А.А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. – М., Металлургия, 1979, 232 с.
27. Свойства элементов. I. Физические свойства. – М., Металлургия, 1976, 599с.