Декоративные износостойкие покрытия на алюминиевых сплавах, полученные методом плазменно-электролитической обработки (ПЭО)

Ракоч А. Г. 1 , Савва В.В. 2 , Гладкова А.А 1 ,
Фан Ван Чыонг 1

- 1. Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, e-mail: <u>rakoch@mail.ru</u>
- ООО НПФ САНА-ТЕК, 140415, Россия, Московская обл., г. Коломна, ул. Левшина, д. 19, офис 308, телефон: 8(496) 616-05-14, e-mail: <u>sanatek@yandex.ru</u>

Введение

Сегодня нельзя представить современную технику и промышленность без использования алюминиевых сплавов. Вместе с тем для их применения, в частности, в сфере архитектуры (панелей, оконных рам и кровельных материалов для домов, офисов, квартир, предприятий и витрин магазинов), в виде корпусов портативной техники (мобильные телефоны и планшеты), изделий спортивного назначения (например, велосипедные рамы, лыжные палки, альпинистское снаряжение, детали оружия) требует получения на их поверхности декоративных с различной цветовой гаммой светостойких износо – и эрозионностойких покрытий.

Наиболее перспективным методом получения износо – и эрозионностойких, антикоррозионных покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов, имеющих высокую адгезию к металлической основе, является метод плазменно – электролитической обработки (ПЭО) (1, 2). Данный метод имеет значительное преимущества перед способами анодирования благодаря высоким температурам в анодных плазменных микроразрядах (3, 4).

Ряд российских и зарубежных фирм и предприятий разработали способы получения декоративных, в том числе широко востребованных черных, покрытий методом ПЭО. Однако покрытия, полученные этими способами, или не являлись износостойким, или требовали при их получении высоких затрат электроэнергии и использования сложных источников тока. Указанные недостатки были обусловлены

отсутствием понимания изменения долей анодного тока, приводящих к росту покрытий по различным механизмам, при различных длительностях протекания процессов ПЭО.

Рост покрытий при ПЭО сплавов на основе вентильных металлов может протекать в основном по следующим механизмам: миграция и диффузия катионов металла и анионов кислорода к границам раздела фаз «оксидное покрытие – металлическая основа» и «оксидное покрытие – электролит» соответственно на участках, прилегающих к микроразрядам (1^{ый} механизм); термохимическое преобразование осажденных (электролиз) ионов или полианионов или диполей (электрофорез), на рабочий электрода, термолиза (2^{ой} механизм.); высокотемпературное окисление металлической основы дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные анодные микроразряды, по механизму анодирования металлических материалов в газовой плазме (5) (3^{ий} механизм).

В зависимости от толщины и природы оксидного покрытия, поверхностной плотности плазменных микроразрядов, состава электролитов, размера ионов и/или полианионов доли роста покрытий по 1^{ому}, 2^{ому}, 3^{ему}механизму, вероятно, значительно изменяются. Эффективно управлять процессом ПЭО, применяемым для получения износостойких декоративных с заданным цветом покрытий, можно, когда значимой становится и доля роста покрытий по 2^{ому} механизму.

В связи с вышеизложенным, основной целью данной работы являлось не только получить ряд износостойких декоративных покрытий на алюминиевых сплавах, в том числе широко применяемым в промышленности сплава Д16, методом плазменно – электролитической обработки, но и выявить причины различной доли механизмов, по которым происходит рост покрытий на разных временных интервалах протекания процессов, а также начала эффективного электролиза анионов и полианионов, которые изменяют их цвет.

Методика экспериментов

ПЭО сплавов проводили в гальваностатических режимах, используя емкостную установку с номинальной мощностью 36 кВт, пропуская между электродами переменный ток. Измерение pH электролитов проводили при помощи прибора «pH 211» (HANNA Instruments). Толщину покрытий оценивали с помощью толщиномера «Fischer Due Scope FNP10». Предварительно прибор калибровали с применением материалов подложки и соответствующих эталонов.

Декоративные износостойкие покрытия на алюминиевых сплавах, полученные методом плазменно-электролитической обработки (ПЭО)

Для получения данных по приведенному износу покрытий и сплава Д16 использовали автоматическую машину трения High-temperature Tribometer (CSM Instruments, Швейцария). В качестве контртела был выбран шарик из оксида алюминия. Линейная скорость возвратно - поступательного движения образца относительно контртела – 10 см/с; нагрузка (P) – 5 Н. Площадь вертикального сечения (S) бороздок износа определяли с помощью оптического профилометра WYKO NT1100B. Этот же профилометр позволял получать 3-х мерные изображения, для оценки глубины бороздок износа.

Приведенный износ покрытий рассчитывалась по формуле:

$$V = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot A}{P \cdot l}$$

где А – площадь поперечного сечения канавки износа, мм²; 1 – пройденная шариком дистанция – 300 м; R – радиус дорожки износа – 3,4 мм.

Фазовый состав покрытий устанавливали при помощи дифрактометра Rigaku Ultima IV (ТОКҮО ВОЕКІ) с использованием монохроматизированного Со Кαизлучения. Микрофотографии и изменение концентрации ряда элементов по толщине покрытий получали при помощи сканирующего электронного микроскопа «Jeol» «JSM-6610LV» с энергодисперсионным анализатором «INCA SDD X-MAX» и программным обеспечением INCA Energy. Точность данного метода составляет порядка 1 %, а предел обнаружения элемента достигает 0,01 %. После ПЭО образцов из сплава Д16 в различных электролитах, проводили оценку защитной способности покрытий, выдерживая их в камере соляного тумана.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Кинетика роста толщины покрытий на титановом и алюминиевом сплавах при одинаковых условиях проведения процессов ПЭО в щелочно-алюминатном электролите значительно отличаются (например, рис.1,2 кривые 1, 3). Вид кинетических кривых роста толщины покрытий при протекании ПЭО сплава Д16 в щелочно – алюминатном и в щелочно – силикатном (в дальнейшем - базовом) электролитах отличаются незначительно (рис. 1, кривые 2, 3).



Рис. 1 – Кинетика роста толщины покрытий при ПЭО титанового ВТ6 (1) и алюминиевого Д16 сплавов (2, 3) при заданной плотности переменного тока10 А/дм²в щелочных водных растворах, содержащих: 1;3) – 40г/лNaAlO₂; 2) – 10г/лNa₂O·2,9 SiO₂ ·

 $9H_2O$



Рис. 2– Зависимости средней скорости роста толщины покрытий от временных интервалов проведения процессов ПЭО титанового ВТ6 (1) и алюминиевого Д16 сплавов (2, 3) при заданной плотности переменного тока 10 А/дм²в щелочных (pH =

11,7 – 11,9) водных растворах, содержащих: 1;3) – 40 г/лNaAlO₂; 2) –

 $10 r/n Na_2 O \cdot 2,9 SiO_2 \cdot 9H_2 O$; длительность одного временного интервала 10 мин

При ПЭО титанового сплава в отличие от ПЭО алюминиевого сплава происходит уменьшение скорости роста толщины покрытия с увеличением длительности протекания процессов. При этом интенсивность первоначального уменьшения этой скорости значительно больше, чем при более длительном проведении процессов ПЭО (рис.2, кривая 1).

Вероятно, что рост толщины покрытия при ПЭО титанового сплава в этих электролитах протекает по трем вышеописанным механизмам.

Уменьшение скорости роста покрытия с увеличением длительности проведения ПЭО титанового сплава в основном происходит вследствие торможения миграции и диффузии катионов металла к внешней границе раздела фаз на участках, близко расположенных к плазменным анодным микроразрядам (нагрев этих участков при функционировании микроразрядов). Практически перестают протекать реакции типа: $Ti^{+4} + 4OH^- \rightarrow Ti(OH)_4$, $Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 + 2H_2O$.

О росте покрытия по плазменно – термохимическоему преобразованию осажденных анионов или полианионов тетрагидроксоалюмината (Al(OH)₄⁻) на рабочий электрод по реакциям: 2e + 2 Al(OH)₄⁻ \rightarrow Al₂O₃ + 4H₂O + ½O₂; 2ne + 2 n Al(OH)₄⁻ \rightarrow n Al₂O₃ + 4 n H₂O + ½ n O₂, указывают данные рентгенофазового анализа (рис.3).

Об окислении металлической основы дна сквозных пор, в которых функционировали анодные плазменные микроразряды, по механизму анодирования металлических материалов в газовой плазме по реакциям типа:

 $Ti + 2O^{2-} \rightarrow TiO_2 + 4e, Ti + 2O^- \rightarrow TiO_2 + 2e, Ti + 2O \rightarrow TiO_2, Ti + O_3 \rightarrow TiO_2 + 1/2 O_2$ также указывают данные рентгенофазового анализа. В покрытиях (рис.3), в том числе и в его внешнем слое (рис.3б), сформированных и при незначительном изменении средней скорости роста толщины (рис.2), присутствует большое количество двойного оксида TiAl₂O₅ и Al₂O₃.



Рис. 3– Дифрактограммы покрытий, полученных методом ПЭО на сплаве ВТ6, различной толщины: a) 30,4 ± 2,0, б) 40,0 ± 2,5, в) 80,2 ±3,6 мкм; I) симметричная; II) асимметричная съемка (5 град)

Практически постоянная скорость роста толщины покрытия (рис. 1, 2, кривая 2, 3), при постоянной плотности тока длительное время при ПЭО алюминиевого сплава в целочных электролитах, содержащих техническое жидкое стекло или алюминат натрия (приблизительно 0,74; 0,62 мкм/мин, соответственно) указывает, что не протекает рост покрытия со значимой долей по механизму миграции и диффузии ионов через оксидные покрытия, как считают авторы (6, 7). Последнее обусловлено тем, что покрытие из оксида алюминия имеет очень высокое сопротивление диффузии и миграции ионов вследствие низкой концентрации точечных дефектов в нем (8).

Рост толщины покрытия при ПЭО алюминиевого первоначально протекает в основном по 3 ^{ему} механизму. При том с увеличением толщины покрытия происходит изменение цвета: серый, светло – бежевый, коричневый (рис. 4, а – в). Вместе с тем после длительного проведения процесса ПЭО происходит возрастание скорости роста покрытия (рис. 2), а его цвет изменяется и становится серо – белым (рис.4 г) Эти данные указывают, что: 1) в покрытие входит оксид меди; 2) одновременно с ростом покрытия по 3 ^{ему} механизму на временном интервале, когда скорость роста его толщины увеличилась (рис.3), интенсивно происходит его рост и по 2^{ому} механизму в соответствии с реакцией: mne $\leftarrow n[Si_xO_y]^{-m} \rightarrow nxSiO_2 + n(1/2 y - x) O_2^{-1}$ (рис.5).

¹ Значение стехиометрических коэффициентов у полианионов типал[Si_xO_y]^{-m} могут быть различными и в значительной степени зависеть от pH электролитов [6] в порах и в слое покрытия, прилегающем к рабочему электроду

Декоративные износостойкие покрытия на алюминиевых сплавах, полученные методом плазменно-электролитической обработки (ПЭО)



Рис.4 Внешний вид образцов из сплава Д16 с покрытиями, полученными после его ПЭО в водном растворе, содержащем (г/л): 2 NaOH, 10 ТЖС толщина которых приблизительно: а)10, б) 25, в) 50; г) 80 мкм.

Длительное время не протекает и процесс электролиза полианионов тетрагидроксоалюмината n[Al(OH)₄⁻] вследствие большой плотности анодных плазменных микроразрядов, функционирующих на поверхности рабочего электрода (рис.5). Высокая температура в плазменных микроразрядах (3, 4) приводит к образованию паровой фазы перекрывающих большую часть поверхности рабочего электрода.



Рис. 5. Карта распределения кремния в покрытии, толщина которого приблизительно 80 мкм, полученного после ПЭО сплава Д16 в водном растворе, содержащем (г/л) 2 NaOH, 10 г/л ТЖС.

7

При функционировании большого множества плазменных микроразрядов на поверхности рабочего электрода не протекают процессы электролиза полианионов. Поверхностная плотность этих микроразрядов при ПЭО алюминиевого сплава значительно больше, чем их плотность при ПЭО титанового сплава (рис.6). Только с уменьшением поверхностной плотности микроразрядов с увеличением длительности проведения процессов ПЭО (рис.6) алюминиевого сплава начинает протекать процесс электролиза полианионов.



а) 10 мин. б) 30 мин. в) 60 мин. г) 70 мин.

Рис. 6– Изменение поверхностной плотности анодных плазменных микроразрядов на поверхности рабочих электродов при различных длительностях проведения процессов ПЭО в щелочном (pH ≈ 12,4) водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO₂, на сплавах Д16 (I) и BT6 (II); съемка 20 мс

Уменьшение поверхностной плотности плазменных микроразрядов с увеличением длительности протекания процессов ПЭО вентильных металлов происходит во всех электролитах. Последнее легко наблюдать визуально.

Рост покрытия длительное время практически протекает вследствие окисления металлического дна каналов сквозных пор покрытия, в которых происходил пробой парогазовой фазы, по реакциям типа (5): $2Al + 3O^2 \rightarrow Al_2O_3 + 6e$, $2Al + 3O^2 \rightarrow Al_2O_3 + 3e$, $2Al + 3O \rightarrow Al_2O_3$, $2Al + 3/2O_2 \rightarrow Al_2O_3$.

Однако с уменьшением поверхностной плотности плазменных микроразрядов, что реализуется с увеличением длительности проведения процесса ПЭО, на 8 Декоративные износостойкие покрытия на алюминиевых сплавах, полученные методом плазменно-электролитической обработки (ПЭО) алюминиевом сплаве становится возможным протекание процесса электролиза полианионов. Происходит изменение хода кинетической кривой роста толщины покрытия (рис.1), изменение его цвета (рис. 4) и наличие высокой концентрации кремния во внешнем его слое (рис.5).

После ПЭО сплава Д16 с добавлением в этот электролит 3 г/л гидроксида кобальта (III) цвет покрытий значительно изменяется (рис.7). Практически с самого начала протекают процессы электрофореза и/или термолиза с последующей плазменно – термохимической обработкой осажденного вещества.

Возможно, светло-синий цвет придает соединение CoAl₂O₄, а синий - CoSiO₃ (9). Эти соединения являются, возможно, аморфными, т.к. не обнаружены проведенными рентгенофазовым анализом (рис.8а). Вхождение оксида и/или гидроксида кобальта в покрытие обусловлено значительно меньшими их размерами, чем у полианионов, и вероятность образования аморфных силикатов и алюминатов обусловлена высокой температурой плазменных микроразрядов и быстрым их охлаждением.



Рис. 7. Внешний вид образцов из алюминиевого сплава Д16 покрытиями, полученными в базовом электролите с добавлением в него 3 г/л Co(OH)₃; толщины которых приблизительно: a) 10; б) 25, в)50; г) 80 мкм.



Рис. 8 - Рентгенофазовый анализ покрытий на сплаве Д16, полученных методом ПЭО в базовом электролите (1) с добавлением в него 3 г/л Co(OH)3 (2); 3 г/л Co(OH)₃ и 3 г/л V2O5 (3)

Для получения черных покрытий на алюминиевом сплаве в электролит дополнительно вводили оксид ванадия (V). Практически с самого начала ПЭО сплава происходило вхождение оксида ванадия в покрытия, вероятно, вследствие протекания реакций: $V_2O_5 + 2OH \rightarrow 2VO_3^- + H_2O$, $2e \leftarrow 2VO_3^- \rightarrow V_2O_3 + 3/2O_2$, на что указывает более темный их цвет (рис 7, 9). Последующая термохимическая реакция, вероятно, приводит к образованию черного силиката ванадия $V_2O_3 + 3SiO_2 \rightarrow V_2Si_3O_9$. Рентгенофазовый анализ также не указывает на наличие силиката ванадия (рис. 8 б), как и на наличие алюмината кобальта и его силиката.



Рис.9. Внешний вид образцов из алюминиевого сплава Д16 покрытиями, полученными в базовом электролите с добавлением в него 3 г/л Co(OH)₃ и 3 г/л V₂O₅; толщины которых приблизительно: a) 10; б) 25; в) 50 г)

80 мкм.

10

Вместе с тем, на их возможное нахождение в покрытие указывают данные по карте распределения этих элементов по его толщине (рис.10).



Рис.10. – Карты распределения кобальта и ванадия по толщине покрытия (≈80 мкм), полученного методом ПЭО в щелочно-силикатном электролите с добавлением в него 3 г/л Со(ОН)3 и 3 г/л V2O5

Покрытия толщиной 80 мкм существенно увеличивают износостойкость образцов из сплава Д16. В табл.1 приведены данные по приведенным износам сплава Д16 и покрытий, полученных в различных электролитах.

Таблица 1. – Приведенные износы сплава Д16 (ү) и покрыти	й (үп) толщиной
80мкм, полученных на его поверхности методом ПЭО в различны	ах электролитах

Сплав Д16 и покрытия, полученные в водных растворах, содержащих г/л	Средний приведенный износ, мм ³ /м*Н	γ/γ_{π}
Сплав Д16	6,41.10-4	_
Серо – белое покрытие, полученное в 2 NaOH, 10 ТЖС	0,51.10 ⁻⁴	12,6
Черничное покрытие, полученное в - 2 NaOH, 10 ТЖС,	0,29.10 ⁻⁴	22,1
Черное покрытие, полученное в 2 NaOH, 10 ТЖС, 3 Co(OH) ₂ , 3 V ₂ O ₅	0,60.10 ⁻⁴	10,07

Из данных приведенных в табл.1 следует, что черное покрытие, полученное после проведения процесса ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем 10 г/л ТЖС, увеличивают сопротивление износу более чем в 10 раз, а черничное покрытие более чем в 22 раза. Антикоррозионная способность таких покрытий является очень высокой – отсутствовали следы коррозии на поверхности образцов, основой которых являлся сплав Д16, после их выдержки в камере соляного тумана в течение 336 ч. На рис.11 приведены примеры деталей изделий из сплва Д16 с черным и черничным износостойкими антикоррозионностойкими покрытиями.



Рис.11. – Примеры черничного (а) и черного (б, в) покрытий, полученных методом ПЭО на деталях из сплава Д16: а) запорная аппаратура газового оборудования (шаровой кран); б) корпус блока питания; в) оружия.

Увеличение скорости роста толщины покрытия после интенсивного лектролиза полианионов указывает на возможность увеличения производительности получения покрытий методом ПЭО в водных растворах, содержащие большие их концентрации. Действительно, при проведении процесса в водном растворе, содержащим 180 г/л ТЖС, были получены серо-белые покрытия (рис. 12 а) при

малых плотностях тока с высокой скоростью.



Рис. 12 – Фотографии серо-белого (а) и черного (б) покрытий на основе аморфного SiO₂

Например, при плотности тока 2; 4 А/дм² средние скорости роста покрытия была более, чем 4 мкм/мин соответствено. При этом скорость роста покрытий практически не зависит от состава сплава деформируемых и литейных алюминиевых сплавов. Покрытия наносили не только на сплав Д16, но и на магналии (АМг 5), силумин (АК12). Процесс роста толщины покрытия протекал практически по линейному закону. Серо – белые пленки эффективно использовать в качестве подслоя для нанесения лакокрасочных покрытий (рис13).



Рис. 13 - Фотографии образцов после нанесения ЛКП на серо-белый подслой на основе SiO₂

Введение в этот электролит 8 г/л оксида ванадия (V) позволило получать практически при той же скорости черно-матовые покрытия (рис. 12 б). Первоначально процесс, когда поверхностная плотность микроразрядов является высокой, рост покрытия также осуществляется в основном по механизму окисления

металлической основы, о чем указывает элементный состав внутреннего слоя покрытия (рис. 14, табл. 2). Однако с увеличением толщины приблизительно от 15 мкм рост покрытия протекает в основном по механизму электролиза. Полученные покрытия являются аморфными (рис. 15). О наличии оксида, содержащий ванадий (вероятно $V_2Si_3O_9$, который имеет черный цвет) указывает данные микрорентгеноспектрального анализа (рис. 14). Как серо-белые, так и черные покрытия имеют высокую антикоррозионную способность и увеличивает износостойкость сплава Д16 не менее, чем в 2 раза. После выдержки в камере солевого тумана образцов с покрытиями с толщиной не мене 38 мкм в течение 336 ч не обнаружены на покрытиях следы коррозионных поражений (цвет покрытий не изменился), а средний износ покрытий при нагрузке 5 Н составлял не более $2,91 \cdot 10^4$ мм³/м · H, что не менее чем в два раза меньше, чем у сплава Д16.



Рис. 14– Микрофотография поперечного шлифа сплава Д16 с покрытием, полученным методом ПЭО, с пропусканием переменного тока между электродами

_	Содержание (в масс. долях, %)					
Спектры	Mg	Al	Si	V	Mn	Cu
Спектр 1	-	13.62	73.38	13.00	-	-
Спектр 2	-	3.59	79.06	17.35	-	-
Спектр 3	-	96.27	-	-	1.23	2.50
Спектр 4	-	95.14	2.63	-	-	2.23
Спектр 5	0.73	9.36	70.08	19.83		-
Спектр 6	1.66	95.04				3.30

Табл. 2.- Распределение элементов по толщине покрытия и в слоях сплава Д16,

прилегающих к нему



Рис 15. Дифрактограмма черного покрытия толщиной приблизительно 40 мкм, полученного методом ПЭО при заданной плотности тока 4 А/дм² на сплаве Д16

Выводы

1. Установлены технологические режимы получения способами ПЭО покрытий: а) с различным цветом на алюминиевом сплаве Д16 При этом при толщине приблизительно 80 мкм черное, серо – белое и черничное покрытия имеют высокую антикоррозионную способность и увеличивают износостойкость этого сплава более чем в 10; 12,5; 22 раза соответственно при испытаниях по схеме «шарик – диск» при нагрузке 5 Н.; б) серо – белых и черных с высокой скоростью (более 4 мкм/мин при плотности тока 4 А/дм²). При этом цвет покрытий не является функцией от состава деформируемых и литейных алюминиевых сплавов.

2. Выявлено, что значительное изменение цветовой гаммы покрытий, формирующихся на алюминиевом сплаве, зависит не только от природы соединений (гидроксидов, оксидов), вводимых в состав щелочно – силикатных электролитов, но и от их геометрических размером и длительности проведения экспериментов. С увеличением длительности проведения процессов ПЭО уменьшается плотность поверхностных микроразрядов и интенсивность протекания процессов вхождения в покрытие соединений из электролита возрастает.

3. Показано, что в отличие от ПЭО титанового сплава, при ПЭО алюминиевых сплавов рост покрытий протекает первоначально в основном по механизму окисления дна пор, а не по механизмам миграции и диффузиии ионов через оксидное покрытие и процессов электролиза, электрофореза и/или термолиза. Только с увеличением длительности ПЭО алюминиевых сплавов интенсивность протекания этих процессов значительно возрастает.

Список литературы

 Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.

2. Ракоч А. Г., Гладкова А.А., Дуб А.В. Плазменно – электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов. М. : Изд. Дом МИСиС, 2016. – 160с.

3. Dunleavy C. S., Golosnoy I. O., Curran J.A., Clyne T. W. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation // Suface& Coatings Tecnology. - 2009. - 203. - P. 3410 – 3419.

4. Yerokhin A.L., Snisko A.L., Gurevina N.L. Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2003. – 36. – p. 2110-2120.

5. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.

6. Черненко В.И., Снежко Л.А., Панакова И.И. Получение покрытий анодноискровым электролизом / Л.: Химия, 1991 – 128 с.

 Марков, Г.А. Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий / в кН. : Научные труды МИНХиГП им. Губкина; вып. 185: Повышение износостойкости деталей газонефтяного оборудования за счет реализации эффекта избирательного переноса и создания износостойких покрытий. – М., 1985. С. 54-64.

 Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксислах метллов/ Кофстад П; перевод с англ. О.Е. Каширенинова, ред. Н.Н. Семенова. – Москва: Издательство «МИР», 1975 – 397 с.

 Химическая энциклопедия / Под ред.: И. Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2. — 671 с.