КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ОКСИДОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ НА СПЛАВАХ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ СИЛІЦІЮ

*І. В. КОВАЛЬЧУК*¹, *Р. М. ЮРКЕВИЧ*², *В. М. ПОСУВАЙЛО*¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів; ² Національна академія сухопутних військ ім. гетьмана Петра Сагайдачного, Львів

Визначено кристалічну структуру оксидокерамічних покриттів, отриманих на сплавах АК9М2 та АК12. Вже після 5 тіп обробки сплаву АК9М2 методом плазмоелектролітного оксидування (ПЕО) в стандартному електроліті (КОН (3 g/l), Na₂SiO₃ (2 g/l)) алюміній та силіцій утворюють сполуку Al_{3,21}Si_{0,47}. Проаналізовано термічну стабільність сполук складу Al₂O₃ · SiO₂. Запропоновано схему перетворення проміжних оксидів у муліт. Одержані результати показали, що зі збільшенням вмісту силіцію в сплавах зростає кількість силіманіту у відповідних покриттях. Збільшення тривалості ПЕО обробки силумінів до 2 h спричиняє часткове перетворення силіманіту в муліт. Максимальний вміст муліту у покриттях ~4 mass%.

Ключові слова: силумін, плазмоелектролітне оксидування, оксиди алюмінію, оксидокерамічні покриття, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура, силіманіт, муліт.

Crystal structure of oxide ceramic coatings obtained on AK9M2 and AK12 alloys is determined. Already after 5 min of processing the AK9M2 alloy the plasma electrolyte oxidation (PEO) method in a standard electrolyte (KOH (3 g/l), Na₂SiO₃ (2 g/l)), aluminum and silicon form a compound $Al_{3,21}Si_{0,47}$. The thermal stability of compounds with the composition $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ is analyzed. A scheme for converting intermediate oxides into mullite is proposed. The obtained results show that with an increase in the content of silicon in the alloys, the amount of sillimanite in the corresponding coatings increases. Increase of the duration of the PEO process of silumins processing to 2 h causes a partial transformation of sillimanite into mullite. The maximum content of mullite in coatings is ~ 4 mass%.

Keywords: silumin, plasma electrolyte oxidation, aluminum oxides, oxide ceramic coatings, X-ray analysis, crystal structure, sillimanite, mullite.

Вступ. Одне з найактуальніших завдань сучасної науки і техніки – розробити нові технології нанесення високоефективних і надійних покриттів для захисту і зміцнення металевих виробів. Відомо багато способів підвищення зносо- і корозійної тривкості легких сплавів [1–14]: анодування, хромування, фосфатування, окиснення, нітрування тощо. Зараз активно розвивають новий вид поверхневої обробки та зміцнення металевих матеріалів, який є різновидом традиційного анодування – плазмоелектролітне оксидування (ПЕО). Воно дає змогу отримувати багатофункціональні оксидокерамічні покриття з унікальним комплексом властивостей на вентильних металах (Al, Mg, Ti, Zr, Ta) [15–20]. Виділяють чотири основні етапи формування оксидокерамічних покриттів [21] на вентильних металах: утворення на доіскровій стадії первинної оксидної плівки за електрохімічним механізмом; пробій первинної оксидної плівки і поява плазмового згустку в розрядному каналі; плазмохімічні реакції утворення проміжних і кінцевого продуктів; конденсація та поліморфні перетворення оксидних фаз [21]. В останні роки ПЕО

Контактна особа: В. М. ПОСУВАЙЛО, e-mail: vposuvailo@gmail.com

активно застосовують для формування зносо- та корозивнотривких покриттів на силумінах, які широко використовують у промисловості і які містять 4...22 mass% кремнію [22, 23]. Через низьку вартість та хороші технологічні характеристики їх широко застосовують у різних галузях промисловості, а саме: в машинобудуванні (поршні, деталі корпусів, циліндри двигунів), авіабудуванні (блоки циліндрів, поршні для охолодження, авіаційні вузли), аерокосмічній техніці (деталі з низьким температурним коефіцієнтом лінійного розширення і високим рівнем механічних властивостей), під час виготовлення газотурбінного обладнання (генератори, теплообмінники) тощо. Їх корозійна стійкість є дещо вищою порівняно з деформівними алюмінієвими сплавами, але водночас зносостійкість їх невисока.

Мета роботи – встановити механізм взаємодії плазмових розрядних каналів з алюмінієм та силіцієм та вплив силіцію на фазовий склад та кристалічну структуру оксидокерамічного шару, синтезованого на алюмінієвих сплавах системи Al–Si.

Матеріали та методи досліджень. Оксидокерамічні покриття були синтезовані на алюмінієвих сплавах АК9М2 (Al – 87,6...93,6%, Si – 6...8%, Cu – 1,5%, Mg – 0,2...0,5%, Mn – 0,2...0,5%) та АК12 (Al – 84,3...90%, Cu – до 0,6%, Mg – до 0,1%, Mn – до 0,5%). Розмір зразків 20×15×3 mm. Перед синтезом їх полірували, промивали в дистильованій воді та етиловому спирті. Покриття формували методом почергового прикладання анодних та катодних імпульсів на зразок. Густини катодного та анодного струмів $J_c/J_a = 15/15 \text{ A/dm}^2$, тривалість синтезу 5 min та 2 h. Електролітом слугував водний розчин КОН (3 g/l), Na₂SiO₃ (2 g/l).

Рентгенофазовий аналіз покриттів здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3,0 з Си K_{α} -випромінюванням. Фазовий склад та кристалічну структуру відповідних сполук визначали за рентгенівськими дифрактограмами з використанням пакета програм FullProf багатопрофільним методом Рітвельда [24].

Результати та їх обговорення. Плазмоелектролітні покриття отримали на промислових сплавах АК9М2 та АК12 за стандартною методикою [25].

Рентгеноструктурним фазовим аналізом встановлено склад відповідних оксидокерамічних покриттів через 3...5 min та 2 h оброблення методом ПЕО. Подано рентгенівські дифрактограми вихідного сплаву АК9М2 та оксидокерамічного покриття на ньому (рис. 1) після 5 min обробки. Встановлено, що після 3...5 min ПЕО обробки алюміній та силіцій утворюють сполуку заміщення $Al_{3,21}Si_{0,47}$ з просторовою групою *Fm3m* та параметрами гратки a = 0,5641 nm [26]. Це підтверджено зменшенням інтенсивності рефлексів Al, Si та ростом $Al_{3,21}Si_{0,47}$.



Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми вихідного сплаву АК9М2 (*a*) та відповідного оксидокерамічного покриття через 5 min синтезу в стандартному електроліті (*b*).

Fig. 1. X-ray diffraction of parent AK9M2 alloy (*a*) and corresponding oxide ceramic coatings after 5 min of synthesis in a standard electrolyte (*b*).

Зображення поверхні АК9М2 через 3 (*a*) та 5 min (*b*) синтезу подані на рис. 2. Показано формування на поверхні оксиду кремнію та сполуки $Al_{3,21}Si_{0,47}$ (світлі

ділянки), які утворюються внаслідок теплової дії розрядних каналів на алюміній та кремній, що призводить до розчинення дрібних включень силіцію та його втілення в алюмінієву матрицю і формування оксиду на його поверхні. Взаємодія великих включень Si з киснем в плазмових розрядних каналах спричиняє утворення SiO₂.



Рис. 2. Поверхня АК9М2 та відповідного оксидокерамічного покриття на ньому через 3 (*a*) та 5 min (*b*) синтезу.

Fig. 2. Surface of AK9M2 alloy and of oxide ceramic coating on it after 3 (*a*) and 5 min (*b*) of synthesis.

На рис. 3 наведені рентгенівські дифрактограми оксидокерамічних покриттів, отриманих на сплавах АК9М2 та АК12 після 2 h синтезу. Фазовий склад покриттів, отриманих на сплавах, подано у табл. 1.



Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми оксидокерамічного покриття, отриманого на сплавах АК9М2 (*a*) та АК12 (*b*) через 2 h.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ceramic oxide coatings obtained on AK9M2 (*a*) and AK12 (*b*) alloys after 2 h.

Як видно з результатів рентгенофазового аналізу покриття, отриманого на ливарному сплаві АК9М2, основними фазами є γ -Al₂O₃ та Al₂O₃ · SiO₂ (силіманіт). Крім цього, в покритті ~11 mass% α-Al₂O₃ та ~3 mass% SiO₂. За тих же умов ПЕО на АК12 основними є такі ж фази. Однак за тривалості ПЕО обробки 2 h сплаву АК12 (Si – 10...13 mass%) відбувається часткове перетворення силіманіту (Al₂O₃ · SiO₂) в муліт (3Al₂O₃ · 2SiO₂). Просторові групи та кристалічні структури силіманіту та муліти подані в табл. 2. Слід зазначити, що вони мають подібні параметри ґраток, але у силіманіту подвоєний параметр *c*.

Максимальний вміст муліту в покриттях після 2 h обробки за густин катодного та анодного струмів $15/15 \text{ A/dm}^2 - 3...4 \text{ mass}\%$. Згідно з працею [27], покриття на АК9М2, синтезовані впродовж 1 h у тому ж електроліті, здебільшого сфор-

мовані з γ -Al₂O₃ – 36 та Al₂O₃ · SiO₂ – 8 mass%. Слід зазначити, що співвідношення вмісту корунду до силіманіту оксидокерамічних покриттів, синтезованих на сплаві AK9M2 протягом 1 та 2 h, є однаковим.

АК	9M2	AK12			
Склад	Вміст, mass%	Склад	Вміст, mass%		
α -Al ₂ O ₃	11,28	α -Al ₂ O ₃	6,89		
γ -Al ₂ O ₃	44,45	γ-Al ₂ O ₃	51,63		
SiO ₂	3,08	SiO ₂	—		
$Al_2O_3\cdot SiO_2$	40,12	$Al_2O_3\cdot SiO_2$	38,27		
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	$I_2O_3 \cdot 2SiO_2$ –		3,20		
Al	Al 1,07		_		

Таблиця 1. Фазовий склад покриттів на сплавах АК9М2 та АК12

Особливістю кристалічної структури муліту є те, що металічні атоми алюмінію та атоми силіцію заповнюють однакові кристалографічні позиції. Крім того, обидві ці позиції є дефектними, тобто не повністю заповненими і можуть бути дозаповнені іншими металічними атомами. Також наведені теплові параметри (B_{iso}) та ступінь заповнення позицій (G) для усіх атомів у структурі силіманіту та муліту (табл. 3). Показано [28], що за фрикційної взаємодії ПЕО покриття на сплаві АМг-6 зі сталевою поверхнею утворюється герценіт ($Al_2O_3 \cdot FeO$), який суттєво зменшує коефіцієнт тертя. Тому ці оксидокерамічні покриття можна використовувати у вузлах тертя.

Таблиця 2. Структура та параметри кристалічних граток силіманіту та муліту

Сполука	Структура	а	b	С	
		Å			
$Al_2O_3\cdot SiO_2$	Pbnm	7,5801(4)	7,6526(7)	5,7734(6)	
$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$	Panm	7,5449(5)	7,1403(1)	2,8785(5)	

Таблиця 3. Порівняльний аналіз кристалічної структури силіманіту та муліту, одержаних в оксидному шарі під час ПЕО обробки сплаву АК12 у стандартному електроліті впродовж 2 h

$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (sillimanite) (<i>Pbnm</i>)				$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \text{ (mullite) } (Pbam)$							
Атом	x	у	z	Biso	G	Атом	x	у	z	Biso	G
Al1	0	0	0	1,01	3,8	Al(Si)	0,2390	0,2073	0	1,12	0,13
Al2	0,2614	0,3249	0,25	1,01	2,0	Al(Si)	0,3515	0,3407	0	1,12	0,87
Si	0,2179	0,3383	0,75	1,08	4,0	Al	0	0,5	0.5	1,12	2,0
01	0,4291	0,5193	0,75	1,91	3,55	01	0,3735	0,2197	0.5	2,05	4,0
02	0,3491	0,4715	0,25	1,91	0,85	02	0,0365	0,0465	0	2,05	0,8
03	0,5222	0,0447	0,75	1,91	2,75	03	0,1423	0,4235	0	2,05	4,0
04	0,1169	0,2313	0,4815	1,91	10,01	04	0	0	0	2,05	2,0

Проаналізувавши енергії Гіббса алюмінію, силіцію, кварцу, оксиду алюмінію та сполук групи силіманіту (кіаніту, андалузиту, силіманіту) та муліту [29, 30],

бачимо (рис. 4), що найнижчу енергію мають силіманіт та муліт і вони можуть утворюватись внаслідок взаємодії алюмінію та силіцію з киснем, як у плазмових розрядних каналах, так і в їх околі. Слід зазначити малу різницю (1...5 kJ/mol) значень енергій Гіббса кіаніту, андалузиту та силіманіту. Їх енергії подані за даного масштабу однією лінією. Сполуки групи силіманіту в різних температурних інтервалах утворюються внаслідок взаємодії глинозему з поліморфними модифікаціями кварцу. Так, кіаніт формується в інтервалі температур 434...846 K, андалузит від 846 до 1048 K, а силіманіт від 1048 до 1360 K [31–38]. За подальшого підвищення температури силіманіт перетворюється в муліт. Зокрема, таке перетворення, найімовірніше, відбувається в твердій фазі внаслідок дії підвищених температури і тиску. Слід відмітити також, що зворотний фазовий перехід для муліту нехарактерний через високу енергію активації та несприятливі стеричні чинники.



Силіманіт та муліт є найпоширенішими сполуками в системах Al_2O_3 -SiO₂. Вони мають досить високу твердість та корозійну стійкість. Крім цього, муліт має високу температуру плавлення (T = 1825...1850 K), що дає змогу широко використовувати його для виготовлення корозійно- та вогнетривких матеріалів у металургійній та хімічній промисловості, а також для керамічних матеріалів. Трансформація силіманіту в муліт здебільшого залежить від температури мулітизації, яка залежно від умов реакції та розміру частинок є в межах 1300...1600°C [32, 39]. Загалом мулітизація відбувається за твердофазними чи перехідними рідкофазними реакціями взаємодії алюмінію та кремнію з киснем.

Показано [32], що за температури вище 2100 К ε часткове відновлення SiO₂ до SiO і його випаровування, що підтверджено зниженим вмістом силіцію в оксидокерамічному покритті порівняно з вихідними сплавами.

На основі цих результатів можна запропонувати таку схему утворення муліту на сплавах з високим вмістом силіцію:

$$Al + Si \rightarrow Al_{3,21}Si_{0,47} \rightarrow Al_2O_3 \cdot SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2.$$

Як бачимо, у вихідному сплаві (Al + Si) вже через 5 min ПЕО обробки утворюється проміжна сполука Al_{3,21}Si_{0,47}. Зі збільшенням тривалості ПЕО обробки до 1 h формується значна кількість (30 mass%) γ -Al₂O₃ та ~ 10 mass% силіманіту (Al₂O₃ · SiO₂), що корелює з температурним інтервалом 1000...1400 К. З підвищенням тривалості синтезу зменшується кількість розрядних каналів, але зростають їх розміри, потужність та товщина покриттів. Це призводить до збільшення вмісту високотемпературних фаз в оксидокерамічних покриттях, зокрема муліту та α -Al₂O₃.

висновки

Встановлено особливості синтезу оксидокерамічних покриттів на сплавах з високим вмістом силіцію. Зокрема показано, що вже через 5 min синтезу покриття на сплаві АК9М2 у стандартному електроліті утворюється стабілізована силіцієм сполука Al_{3,21}Si_{0,47}. Запропоновано схему синтезу муліту через утворення проміжних продуктів реакції. Наведено кристалічні структури силіманіту та муліту, які сформувались в оксидокерамічному покритті через 2 h синтезу в стандартному електроліті. Показано, що зі зростанням тривалості процесу в оксидокерамічних покриттях підвищується вміст високотемпературних фаз.

- Influence of the composition of electrolyte for hard anodizing of aluminium on the characteristics of oxide layer / M. M. Student, I. M. Pohrelyuk, V. M. Hvozdetskyi, H. H. Veselivska, K. R. Zadorozhna, R. S. Mardarevych, and Y. V. Dzioba // Materials Science. 2021. 57, № 2. P. 240–247.
- Contradictory effect of chromate inhibitor on corrosive wear of aluminium alloy / V. I. Pokhmurskii, I. M. Zin, V. A. Vynar, and L. M. Bily // Corr. Sci. – 2011. – 53, № 3. – P. 904–908.
- Corrosive wear of aluminium alloy in presence of phosphate / V. I. Pokhmurskii, I. M. Zin, V. A. Vynar, O. P. Khlopyk, and L. M. Bily // Corr. Eng. Sci. and Techn. – 2012. – 47, № 3. – P. 182–187. DOI:10.1179/1743278211Y.0000000022
- Improvement of wear resistance of aluminum alloy by HVOF method / V. Hutsaylyuk, M. Student, K. Zadorozhna, P. Maruschak, and H. Pokhmurska // J. of Mat. Res. and Techn. - 2020. - 9, № 6. - P. 16367-16377. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.102
- Fatigue and corrosion fatigue of roll steels with surface nanostructure / V. Kyryliv, B. Chaikovs'kyi, O. Maksymiv, and B. Mykytchak // J. of Nano Research. – 2018. – 51. – P. 92–97. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.51.92
- Protective action of inorganic inhibitors on mechanically activated aluminum surfaces
 / I. M. Zin, O. P. Khlopyk, and M. Ya. Holovchuk // Materials Science. 2013. 49, № 3.
 – P. 298–303.
- Formation of oxynitride layers on titanium alloys by gas diffusion treatment / I. Pohrelyuk, O. Yaskiv, O. Tkachuk, and D. B. Lee // Metals and Mat. Int. – 2009. – 15, № 6. – P. 949–953.
- Effect of nitriding conditions of Ti6Al7Nb on microstructure of TiN surface layer / K. Szymkiewiccz, J. Morgel, L. Maj, M. Pomorska, M. Tarnowski, O. Tkachuck, I. Pohrelyuk, and T. Wierzchon // J. of Alloys and Comp. – 2020. – 845, № 10. – Article number: 156320.
- Pohrelyuk I. M., Tkachuck O. V., and Proskurnyak R. V. Corrosion resistance of the Ti–6Al–4V titanium alloy with nitride coatings in 0.9% NaCl // JOM: J. of the Minerals, Metals & Mat. Soc. 2011. 63, № 6. P. 35–40. DOI:10.1007/s11837-011-0090-6
- 10. *Effect* of temperature on gas oxynitiding of Ti–6Al–4V alloys / I. Pohrelyuk, J. Morgel, O. Tkachuk, and K. Szymkiewiccz // Surf. and Coat. Techn. – 2019. – **360**, № 25. – P. 103–109.
- 11. *Determinatyion* of the mechanism of tribocorrosion of D16T alloy according to the electrode potential / V. A. Vynar, V. I. Pokhmursk'kyi, K. B. Vasyliv, and O. P. Khlopyk // Materials Science. 2018. **53**, № 5. P. 717–723.
- Zin I. M., Khlopyk O. P., and Holovchuk M. Ya. Protective action of inorganic inhibitors on mechanically activated aluminium surface // Materials Science. – 2013. – 49, № 3. – P. 298–303.
- 13. Zeng Z. and Zhang J. Electrodeposition and tribological behavior of amorphous chromiumalumina composite coatings // Surf. and Coat. Techn. – 2008. – **202**, № 12. – P. 2725–2730. DOI:10.1016/j.surfcoat.2007.10.008
- Improving the aluminium drill pipes stability by optimizing the shape of protector thickening
 / O. Vlasiy, V. Masurenko, L. Ropyak, and O. Rogal // Eastern European J. of Enterprise
 Techn. 2017. 1, № 7 (85). P. 25–31.
- *Effect* of morphological features on dielectric properties of plasma electrolytic oxidation coating on D16T aluminum alloy / E. Sevadova, L. Pupan, Y. Gutsalenco, A. Rudnev, and O. Titarenko // Adv. in Design, Simulation and Manufact. III. – 2020. – P. 542–551.
- The influence of synthesis modes on operational properties of oxide ceramic coatings on aluminum alloys / N. Imbirovych, O. Povstyanoy, O. Zaleta, S. Shymchuk, and O. Priadko // Adv. in Design, Simulation and Manufact. IV. – 2021. – P. 536–545.
- Properties of ceramic oxide coatings on magnesium and titanium alloys synthesized in electrolytic plasma / N. Y. Imbirovich, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo, and O. Y. Povstyanoy // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2015. 54, № 1. P. 47–52.

- 18. *Gutsalenko Y. G., Sevidova E. K., and Stepanova I. I.* Evaluetion of technological capability to form dielectric coatings on AK6 alloy, using method of microarc oxidation // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. 2019. 55, № 5. P. 602–606.
- Corrosion resistance of plasma-electrolytic layers on alloys coatings of Al–Cu–Mg system for various modes of heat treatment / M. M. Student, V. M. Posuvailo, H. H. Veselivs'ka, Y. Y. Sirak, and R. A. Yatsyuk // Materials Science. – 2018. – 53, № 6. – P. 789–795.
- Simultaneous reduction of wear and corrosion of titanium, magnesium and zirconium alloys by surface plasma electrolytic oxidation treatment / H. M. Nykyforchyn, V. S. Agarwala, M. D. Klapkiv, and V. M. Posuvailo // Adv. Mat. Res. – 2008. – 38. – P. 27–35.
- 21. *Klapkiv M. D.* Simulation of synthesis of oxide-ceramic coatings in discharge channels of a metal-electrolyte system // Materials Science. 1999. **35**, № 2. P. 279–283.
- Основи металургійного виробництва металів та сплавів / Д. Ф. Чернега, В. С. Богушевський, Ю. А. Готвянський, С. Г. Грищенко, В. М. Шифрін, В. Я. Шурхало. К.: Вищ. шк., 2006. 503 с.
- Influence of intermetallic inclusions on the endurance of aluminum alloys / V. P Sylovanyuk, O. A. Mityaev, A. E. Ostrovs'Ka, N. A. Ivantyshyn, and I. P. Volchok // Materials Science. – 2009. – 45, № 2. – P. 299–308.
- Rodríguez-Carvajal J. Program FullProf.2k. Version 2.20. France: Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS), 2002.
- Nykyforchyn H. M., Klapkiv M. D., and Posuvailo V. M. Properties of synthesized oxideceramic coatings in electrolyte plasma on aluminium alloys // Surf. and Coat. Techn. – 1998. – 100–101, № 1–3. – P. 219–221.
- 26. Precise measurements of lattice compression of Al, Si and Al–Si alloys by high pressure X-ray diffractometry / M. Senoo, H. Mii, I. Fujishiro, and T. Fujikawa // Japanese J. Appl. Phys. – 1976. – 15, № 5. – P. 871–880.
- Властивості оксидокерамічних покриттів на сплаві АК9М2, синтезованих в електроліті, модифікованому пероксидом водню / В. М. Посувайло, І. В. Ковальчук, Г. Г. Веселівська, І. Б. Івасенко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2022. – 58, № 1. – Р. 105–111.
- *Effect* of hydrogen on the wear resistance of steels upon contact with plasma electrolytic oxidation layers synthesized on aluminum alloys / V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Dovhunyk, V. Posuvailo, O. Student, P. Maruschak, and I. Koval'chuck // Metals. 2019. 9, № 3. Article number: 280. DOI 10.3390/met9030280.
- Gibbs energy calculation of electrolytic plasma channel with inclusions of copper and copper oxide with Al-base / V. M. Posuvailo, M. D. Klapkiv, M. M. Student, H. V. Pokhmurska, and Y. Y. Sirak // IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. and Eng. 2017. 181, № 1. Article number: 012045.
- 30. NIST-JANAF Tables [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://janaf.nist.gov/periodic_table.html
- Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: уч. – Минск: Вышэйшая шк., 2007. – 301 с.
- Логвинков С. М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики. Харків: Харківськ. нац. економ. ун-т ім. С. Кузнеця, 2013. – 248 с.
- Burnharn C. W. Refinement of crystal structure of sillimanite // Zeitschrift für Kristallographie. – 1963. – 118. – P. 127–148. https://doi.org/10.1524/zkri.1963.118.1-2.127
- Schneider H. Transition metal distribution in mullite // Ceram. Trans. 1990. 6. P. 135–158.
- Pask J. A. Importance of starting materials on reaction and phase equilibria in the Al₂O₃–SiO₂ system // J. Europ. Ceram. Soc. – 1996. – 16. – P. 101–108.
- Schmucker M., Hildman B. and Schneider H. Mechanism of 2/1 to 3/2-mullite transformation at 1650°C // Amer. Miner. – 2002. – 87. – P. 1190–1193.
- 37. *Hildman B. and Schneider H.* Heat capacity of mullite: new data and evidence for a high-temperature phase transformation // J. Am. Ceram. Soc. 2004. **87**. P. 227–234.
- Schneider H., Fischer R. X., and Voll D. Mullite with lattice constants a > b // J. Am. Ceram. Soc. – 1993. – 76. – P. 1879–1881.
- 39. Schneider H., Schreuer J., and Hildman B. Structure and properties of mullite A review // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. 28. P. 329–344.