

PACS: 07.20.KA, 81.05.MH

HIGH-TEMPERATURE SILICIDES: PROPERTIES AND APPLICATION

S.V. Lytovchenko*V.N. Karazin Kharkiv National University**4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine**E-mail: s.lytovchenko@karazin.ua*

Received September 1, 2016

The overview presents a historic retrospective and current state of research of structure, properties and application of high-temperature silicide materials in science and engineering. These materials, particularly construction and functional materials based on or involving silicide refractory metals, are a most important alternative class of materials which adequately complete with special alloys, intermetallic metals, and ceramics that are traditionally used at high (above 1500°C) temperatures in oxidizing and other aggressive environments. The paper analyzes the data available on constitutional diagrams, particularly on molybdenum-silicon and tungsten-silicon systems. Also, it shows differences in descriptions of diagrams given by different authors and considers some crystallochemical and physical properties of some high-temperature silicides. The paper reviews areas of application of high-temperature silicide materials of various types (layered and multiple-phase composites, consolidated powders, film structure, three-dimensional materials), and presents details of the challenges encountered in the process of creation and application of high-temperature protecting silicide coatings, as well as possible ways to improve their performance. It is noted that lack of unified approach to presentation and correlation of research results as well as to description of real performance of materials is a substantial problem in creating new high-temperature silicide materials.

KEY WORDS: high-temperature silicides, silicon, refractory materials, coatings, oxidation

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СИЛИЦИДЫ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

С.В. Литовченко*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина**площадь Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина*

В обзоре изложены историческая ретроспектива и современное состояние исследований структуры, свойств и применения в науке и технике высокотемпературных силицидных материалов. Данные материалы, в частности, конструкционные и функциональные материалы на основе или с использованием силицидов тугоплавких металлов, являются важнейшим альтернативным классом материалов, составляющим достойную конкуренцию специальным сплавам, интерметаллидам, керамикам, традиционно используемым при высоких (свыше 1500 °С) температурах в окислительных или других агрессивных средах. Проанализированы известные данные по диаграммам состояния, в частности, систем молибден – кремний и вольфрам – кремний. Указаны различия в описаниях диаграмм разных авторов, рассмотрены некоторые кристаллохимические и физические свойства некоторых высокотемпературных силицидов. Перечислены сферы использования высокотемпературных силицидных материалов разного типа (слоистых и многофазных композитов, консолидированных порошков, пленочных структур, объемных материалов). Более подробно изложены проблемы создания и использования высокотемпературных защитных силицидных покрытий, а также возможные пути повышения их эксплуатационных характеристик. Отмечается, что существенной проблемой при создании новых высокотемпературных силицидных материалов является отсутствие единого подхода к представлению и сопоставлению научных результатов, а также описанию реальных эксплуатационных характеристик материалов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: высокотемпературные силициды, кремний, тугоплавкие металлы, покрытия, окисление

ВІСОКОТЕМПЕРАТУРНІ СИЛІЦИДИ: ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

С.В. Литовченко*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна**майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна*

В огляді викладено історичну ретроспективу і сучасний стан досліджень структури, властивостей та застосування в науці і техніці високотемпературних силіцидних матеріалів. Ці матеріали, зокрема, конструкційні та функціональні матеріали на основі або з використанням силіцидів тугоплавких металів, є найважливішим альтернативним класом матеріалів, що становлять гідну конкуренцію спеціальним сплавам, інтерметалідам, керамікам, які традиційно використовують при високих (понад 1500 °С) температурах в окислювальних або інших агресивних середовищах. Проаналізовано відомі дані про діаграми стану, зокрема, систем молибден – кремній і вольфрам – кремній. Відзначені відмінності описів діаграм різних авторів, розглянуті деякі кристалохімічні та фізичні властивості деяких високотемпературних силіцидів. Перелічені сфери використання високотемпературних силіцидних матеріалів різного типу (шаруватих і багатозонних композитів, консолидованих порошків, плівкових структур, об'ємних матеріалів). Докладніше викладені проблеми створення та використання високотемпературних захисних силіцидних покриттів, а також можливі шляхи покращення їхніх експлуатаційних характеристик. Відзначається, що суттєвою проблемою при створенні нових високотемпературних силіцидних матеріалів є відсутність єдиного підходу до подання та співставлення наукових результатів, а також опису реальних експлуатаційних характеристик матеріалів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: високотемпературні силіциди, кремній, тугоплавкі метали, покриття, окислення

Важнейшие технологические достижения последних десятилетий были бы невозможны без использования новых кристаллических материалов с требуемым комплексом свойств. Обеспечение соответствия между свойствами материалов, применяемых в узлах, механизмах, конструкциях, и все более сложными условиями их работы является сегодня одной из наиболее существенных проблем технологического прогресса.

Создание новых материалов или обеспечение недостижимых ранее эксплуатационных характеристик у известных материалов невозможно без знания и понимания фундаментальных положений физики твердого тела, лежащих в основе реализуемых механизмов структурно-фазовых превращений и закономерностей образования связей в материаловедческой цепи «состав – структура – свойства».

Современный уровень и тенденции дальнейшего развития материального производства, особенно с учетом повышения роли экономических факторов, обуславливают необходимость разработки новых эффективных твердотельных материалов и подтверждают перспективность (а зачастую - неотъемлемость) подхода, базирующегося на оптимизации материалов и их все более углубляющейся специализации для конкретного функционального назначения в том или ином технологическом процессе. Высказанное в полной мере относится и к разнообразным твердотельным материалам, получаемым кристаллизацией, реакционной диффузией, отжигом конденсатов или консолидацией ингредиентов.

Дальнейшее развитие ряда отраслей промышленности, таких как металлургия, энергетика, связь, машиностроение, приборостроение, химия, производство огнеупорных и других керамических материалов, предполагает расширение сфер применения разнообразных функциональных и конструкционных композиционных материалов, позволяющих эффективно решать технические и технологические задачи.

В настоящее время внедрение многих современных прогрессивных технологий требует от материаловедов создания новых и усовершенствования известных материалов, которые были бы в состоянии сохранять приемлемые эксплуатационные характеристики в условиях постоянно растущих требований производства и экстремального уровня разрушающих воздействий. Большинство применяемых сегодня металлических и неметаллических материалов, в том числе и высокотемпературных, должны объединять в себе ряд особых физико-механических и химических свойств. Эти свойства, с одной стороны, должны обеспечивать противодействие разрушающим внешним факторам, а, с другой стороны, могут иметь взаимоисключающее действие. Поскольку возможности традиционных материалов по уровню многих характеристик практически исчерпаны, усилия исследователей направлены на поиск нетрадиционных решений, одним из которых является применение пространственно-неоднородных объектов, таких как композиты [1], пленочные структуры [2], слоистые материалы, сформированные подложками с требуемыми конструкционными характеристиками и наружными функциональными покрытиями различного назначения [3, 4], дисперсные системы и сплавы [5]. Потенциальные возможности пространственно-неоднородных материалов могут быть расширены за счет определения оптимальных характеристик структуры и состава, выяснение которых невозможно без полного изучения факторов и механизмов как вызывающих деградацию структуры объектов, так и способствующих ее стабильности.

Конструкционные и функциональные материалы на основе или с использованием силицидов тугоплавких металлов являются важнейшим альтернативным классом материалов, составляющим достойную конкуренцию специальным сплавам, интерметаллидам, керамикам, традиционно используемым при высоких (свыше 1500 °С) температурах в окислительных или других агрессивных средах [6]. При изучении этих материалов много внимания было уделено построению и изучению фазовых диаграмм, технологиям синтеза как порошковых силицидов, так и силицидных покрытий, механизмам, термодинамике и кинетике образования и роста фаз, определению высокотемпературных свойств материалов, в первую очередь жаро- и термостойкости, коррозионной стойкости силицидных материалов и возможности ее улучшения, практическому применению силицидов в различных областях науки, техники и промышленности [7, 8].

К сожалению, потенциальные возможности высокотемпературных силицидных материалов, в первую очередь стойкость при предельно высоких температурах, сегодня реализованы далеко не в полной мере, что обусловлено недостаточной изученностью физических процессов, происходящих при синтезе и использовании материалов. В связи с этим проблема создания новых и усовершенствования известных материалов на основе или с использованием таких силицидов по-прежнему является актуальной.

Техническая реализация природного потенциала силицидных материалов предполагает углубленное изучение как строения многофазных и многокомпонентных материалов, так и процессов, происходящие в них в условиях комплексного воздействия ряда внешних разрушающих факторов - температуры, механических нагрузок, коррозии в различных средах, давления, облучения и др.

Нахождение надежной взаимосвязи между составом и структурой материала, с одной стороны, и его эксплуатационными характеристиками в определенных условиях, с другой стороны, позволит решить важные научные и прикладные задачи, связанные с созданием силицидных материалов с регулируемым составом и структурой, с обоснованным выбором требуемого структурно-фазового состояния материала, с его оптимизацией для определенных конкретных эксплуатационных условий и разработкой рациональных технологических приемов реализации такого состояния.

Цель работы – описание физико-химических характеристик высокотемпературных силицидов тугоплавких металлов (молибдена, вольфрама и др.), анализ сфер их применения в науке и технике, достижений в создании

композигов с высокотемпературными защитными покрытиями и функциональных высокотемпературных материалов для электронагревательных элементов.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИЛИЦИДОВ

К высокотемпературным силицидам в первую очередь относятся соединения кремния с переходными тугоплавкими металлами. Эти материалы не относятся к фазам внедрения, поскольку сравнительно крупные атомы кремния не могут внедряться в межатомные промежутки простых решеток металлов. Силициды в основном образуются при замещении металлических атомов атомами кремния и формировании сложных кристаллических структур в виде графитоподобных сеток. Для силицидов характерны слоистые структуры с довольно резкими разделениями слоев из атомов металла и атомов кремния, что облегчает сдвиговое деформирование и ухудшает сопротивление ползучести при повышенных температурах [9-10].

Важнейшими достоинствами таких материалов являются высокие жаро- и термостойкость, приемлемые механические характеристики в широком температурном интервале, возможность регулирования электрических свойств. Высокотемпературные силициды в большинстве своем достаточно тверды и прочны, имеют температуры плавления выше 1500 °С, сравнительно стойки по отношению к действию воды, устойчивы в кислых средах, разлагаются щелочами. Особо важным свойством высокотемпературных силицидов является устойчивость к окислению на воздухе при высоких температурах, что объясняется их способностью к пассивации и формированию поверхностной окисной пленки, характеристики которой определяют защитные свойства [11].

Первые работы по получению высокотемпературных силицидов тугоплавких металлов относятся к началу XX века [12], когда были синтезированы дисилициды молибдена, вольфрама, тантала, а целенаправленные исследования фазовых диаграмм кремния с тугоплавкими металлами, начатые в середине XX века [13-14], продолжают и в веке XXI-м [15, 16]. Необходимо отметить, что при общем сходстве данных разных исследователей на публикуемых диаграммах по-прежнему весьма много различий (рис. 1 - 2).

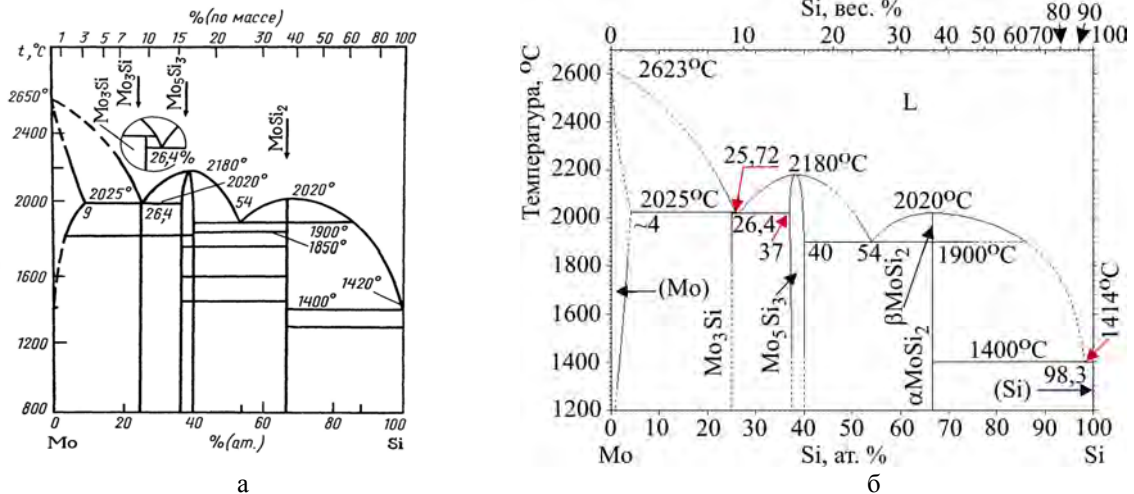


Рис. 1. Фазовая диаграмма Si – Mo: а - [11], б - [17].

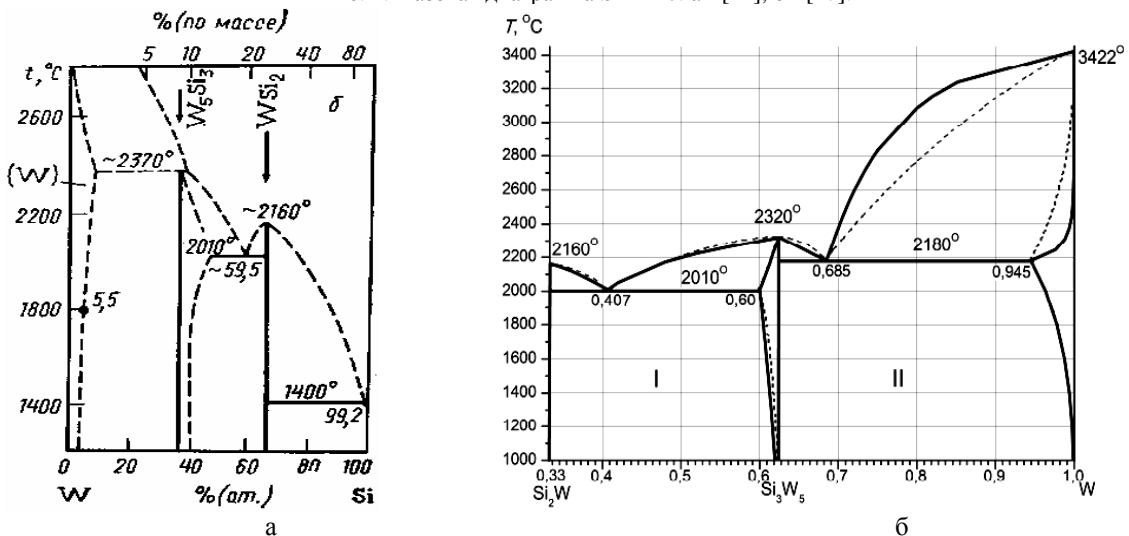


Рис. 2. Фазовая диаграмма Si – W: а - [18], б - уточненный участок: пунктирные линии - эксперимент [18, 19]; сплошные линии – расчетные данные [20].

На диаграммах приводятся различные температуры плавления компонентов и соединений, различные по-

казатели растворимости и другие показатели [11, 17-20]. Сказанное относится не только к приведенным на рисунках системам, но и к другим (Si – Ti, Si – Ta и др.).

В системах кремний – тугоплавкий металл имеется ряд промежуточных соединений, количество которых различно: два у W, три у Mo, Nb, V, от четырех до семи (у Ta, Ti, Zr, Hf). В большинстве систем есть небольшие области ограниченного твердого раствора кремния в соответствующем металле [11]. Нонвариантные равновесия между промежуточными фазами чаще всего представлены эвтектиками, а иногда – перитектиками (например, в системе Si – Mo, рис. 1). Силицидные соединения могут плавиться как конгруэнтно (например, MoSi_2 , WSi_2 , Mo_5Si_3 , W_5Si_3) так и неконгруэнтно (например, Mo_3Si).

По своему виду фазовая диаграмма вольфрам – кремний (рис. 2) близка к диаграмме молибден – кремний (рис. 1), только в отличие от нее на равновесной фазовой диаграмме вольфрам – кремний имеются всего два промежуточных соединения – дисилицид вольфрама WSi_2 и низший силицид – фаза W_5Si_3 . Также на диаграмме есть область ограниченного твердого раствора на основе вольфрама и эвтектики между отдельными фазами.

Некоторые данные по структуре и свойствам силицидов W и Mo представлены в таблицах 1 – 6.

Таблица 1.

Кристаллохимические характеристики силицидов молибдена [21]

Соединение	Сингония	Параметры решетки, нм			Плотность рентгеновская, г/см ³
		a	c	c/a	
Mo_3Si	Куб.	0,489	-	-	8,968
Mo_5Si_3			Тетр.	0,9642	8,213
$\alpha\text{-MoSi}_2$	Тетр.	0,3202	0,7852	2,452	6,267
$\beta\text{-MoSi}_2$	Гекс.	0,4642	0,6529	1,406	6,26

Авторы [22] полагают, что высокотемпературный гексагональный дисилицид молибдена ($\beta\text{-MoSi}_2$) является метастабильной фазой по отношению к тетрагональному ($\alpha\text{-MoSi}_2$). По данным авторов [23] образование высокотемпературного гексагонального дисилицида молибдена не является результатом аллотропического превращения $\alpha\text{-MoSi}_2$, а инициируется примесями в материале. В дисилициде молибдена связь между атомами Mo и Si гораздо сильнее, чем между атомами Si и Si (см. табл. 2, 3) [24].

Таблица 2

Энергия разрушения MoSi_2 (001) по двум различным парам атомных плоскостей

Разрушение по паре атомов	Mo- Si	Si- Si
Без релаксации энергии (Дж/м ²)	7,266	4,733
С релаксацией энергии (Дж/м ²)	7,053	4,639

Таблица 3

Поверхностная энергия (E) и плотность упаковки (S) на некоторых поверхностях MoSi_2 с низкими индексами Миллера

Свойства	(110)	(001)	(100)
E (Дж/м ²), без релаксации	2,261	2,367	2,779
E (Дж/м ²), с релаксацией	2,185	2,320	2,657
S (атом/Å ²)	0,168	0,097	0,119

Таблица 4.

Структурные типы силицидов вольфрама [11]

Силицид	Si, масс. %	Пространственная группа	Сингония	Период решетки, нм	
				a	c
WSi_2	26,59	I4/mmm - D_{4h}^{17}	Тетр.	0,3211	0,7868
W_5Si_3	8,40	I4/mcm - D_{4h}^{18}	Тетр.	0,9605	0,4964
W_5Si_3	8,40	R6 ₃ /mcm - D_{6h}^3	Гекс.	0,719	0,485

По классификации, предложенной автором работы [25], силициды вольфрама и молибдена (кроме соединения Mo_3Si) относятся к группе силицидов со сложными структурами. Такие структуры образуются в ходе процессов замещения атомов, сопровождающихся коренной перестройкой решетки металла и образованием структурных элементов из атомов кремния. Данную группу можно разделить на составляющие, характеризующиеся такими элементами [11]: изолированными атомами кремния; изолированными парами атомов кремния; плотнейшими слоями из атомов кремния и металла; цепочками атомов кремния; слоями из атомов кремния и металла; каркасами из атомов кремния; тетраэдрами из атомов кремния.

Низший силицид молибдена Mo_3Si (а также некоторые соединения из других систем, например, V_3Si) относят к группе силицидов с металлическими структурами [11], которые образуются при замещении атомов металла атомами кремния без существенной перестройки исходной решетки. Дополнительным условием возможности такого замещения является сравнительная близость атомных радиусов элементов ($r_{\text{Si}} / r_{\text{Me}} \geq 0,84 \div 0,85$).

Наглядным подтверждением отмеченного выше существенного различия данных разных авторов по характеристикам силицидов является табл. 5, где представлены сведения об эвтектических равновесиях в системе

Si – W, взятые из разных источников.

Таблица 5.

Участвующие фазы	содержание Si, ат. %	T, °C	Источник
Si - WSi ₂	0,8	1390	[26]
	0,8	1400 ± 20	[18]
WSi ₂ - W ₅ Si ₃	53	2010	[26]
	59,3	2010	[15, 27]
	59,5	1940 ± 20	[11]
W ₅ Si ₃ - W	31,5	2180	[26]
	36	2370	[18]
	32	2085	[27]
	21,5	2210	[28]

Таблица 6.

Свойства	Mo ₃ Si	Mo ₅ Si ₃	MoSi ₂	W ₅ Si ₃	WSi ₂
Содержание Si, мас. %	9,18	14,94	36,88	8,39	26,59
Температура плавления, °C	2025	2180	2020	2320	2020
Теплота образования -H ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	102,6	94,6	54,4	193,4	93,8
КТР, α·10 ⁶ , град ⁻¹ (20-1070 °C)	3,4 - 6,5	4,3 - 6,7	8,25 - 9,2	-	6,25 - 9,6
Удельное сопротивление, ρ·10 ⁸ Ом м	21,6	46,7	21,6	93	12,5 - 16,7
Термо э.д.с., S·10 ⁶ , В/град	- 1,0	2,0	- 3,0	-	0,2
Модуль Юнга ·10 ¹² , Па	30,90±0,98	-	44,14±0,49	-	0,22 - 0,229
Модуль сдвига ·10 ⁴ , Па	96138	1029890	137293	-	-

Таблица 7.

Соединение	Пространственная группа	Сингония	Параметры решетки, нм			Источник
			a	b	c	
TiSi ₂	Fddd – D ²⁴ _{2h}	Орторомб.	0,8267	0,48	0,85505	[32]
			0,8252	0,478	0,854	[11]
TiSi	Cmmm	Орторомб.	1,874	0,7081	0,3596	[11, 32]
TiSi	Pmna - D ¹⁶ _{2h}	Орторомб.	0,6544	0,3638	0,4997	[32]
			0,6531	0,3631	0,4897	[11]
Ti ₅ Si ₄	Pbnm – D ¹⁶ _{2c}	Ромбич.	0,6645	0,6506	1,269	[11]
Ti ₅ Si ₄	P41212 – D ⁴ _{4h}	Тетрагон.	0,6702		1,2174	[33]
			0,7133		1,2997	[13]
Ti ₅ Si ₃	P63/mcm – D ³ _{6h}	Гексагон.	0,7461		0,5151	[32]
			0,7465		0,5162	[11]
Ti ₃ Si	P42/n – C ⁴ _{4h}	Тетрагон.	1,039		0,517	[11, 32]

Таблица 8.

Свойства	Ti ₃ Si	Ti ₅ Si ₃	TiSi	TiSi ₂
Содержание Si, % (по массе)	16,35	26,0	36,99	54,00
Плотность рентгеновская, кг/м ³	-	43200	42100	43900
Температура плавления (распада), °C	1170	2130	1570	1500
Теплота образования -H ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-	572 - 665	129 - 179	134 - 199
КТР, α·10 ⁶ , град ⁻¹ (20-1070 °C)	-	11,0	8,8	12,5
Сопротивление, ρ·10 ⁶ Ом м		55 - 206	48 - 63	17 - 51
Микротвердость (при 0,98 Н), Па		9671	10192	6062 - 8534

Примером системы с большим количеством промежуточных соединений может быть система Ti-Si, в которой известно существование пяти соединений: Ti₃Si, Ti₅Si₃, Ti₅Si₄, TiSi, TiSi₂ [11]. При этом, силицид Ti₅Si₄ существует в ромбической и гексагональной формах, а TiSi – в двух ромбических модификациях (табл. 7). Еще

одним важным отличием (присущим и другим металлам IVa группы – цирконию и гафнию) является то, что в системе имеются фазы (Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4) с температурами плавления, превышающими температуры плавления образующих систему элементов.

Некоторые физические свойства силицидов титана приведены в таблице 8.

При достаточно долговременной термической обработке системы Ti–Si экспериментально зафиксировать силицидную фазу Ti_5Si_3 не удалось. Вероятнее всего это связано со скоротечностью образования этого соединения и его быстрой трансформацией в фазу TiSi [31].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИЛИЦИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ НАУКИ И ТЕХНИКИ

На протяжении XX века интерес к силицидным материалам то угасал, то вновь возникал в зависимости от развития научно-технического прогресса.

Показательным в этом отношении является дисилицид молибдена – высокотемпературный силицид, которому было уделено наибольшее внимание исследователей [34-36]. Схематическая история основных достижений исследования $MoSi_2$ в XX веке приведена на рис. 3.

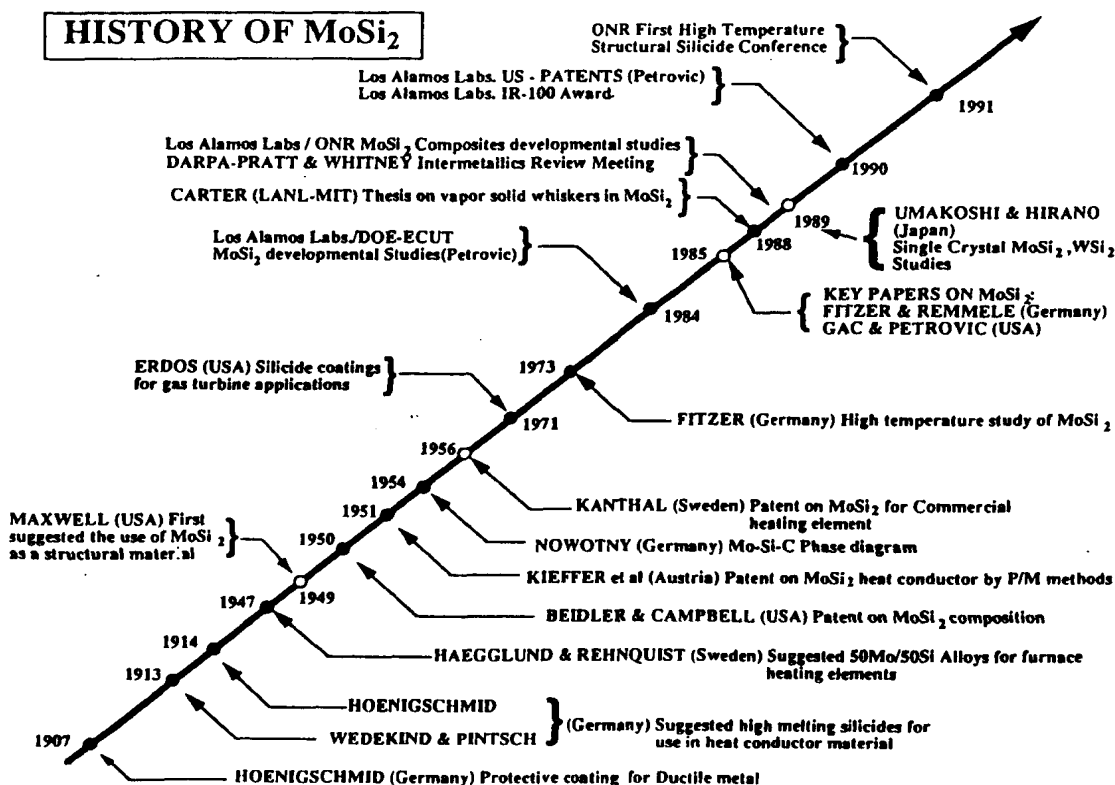


Рис. 3. Основные этапы и достижения в исследовании дисилицида молибдена и материалов на его основе в XX веке [36].

В первое время после получения (после 1907 г.) дисилицид молибдена рассматривался как материал для защиты от высокотемпературной коррозии пластичных металлов.

Только по прошествии 40 лет с момента синтеза дисилицида молибдена произошел качественный скачок в исследованиях: в 1947 г. был получен материал 50 вес.% Mo + 50 вес. % Si [37], а в 1949 г. Максвелл показал возможность применения дисилицида молибдена в качестве высокотемпературного конструкционного материала [38]. В 1956 г. на основе этого материала был создан первый промышленный электрический нагревательный элемент (фирма Kanthal, Швеция) [39], примерно в то же время появились первые работы по силицидным композитам [40, 41], по изучению и построению фазовых диаграмм силицидов [13-14, 19, 42, 43]. В 50 – 60-х годах XX столетия появились работы по высокотемпературным силицидным покрытиям для защиты тугоплавких металлов от высокотемпературной газовой коррозии [44-46] и для защиты лопаток газотурбинных двигателей [47]. Несколько позже вышли публикации по высокотемпературным прочным композитам на основе $MoSi_2$, [48, 49] в частности с добавками алюминия [50, 51], оксида алюминия [52] и карбида кремния [53].

К настоящему времени силициды тугоплавких металлов, в частности, молибдена, вольфрама и др., нашли применение в различных сферах науки и техники в качестве (рис. 4): конструкционных материалов для получения изделий специального назначения [54, 55], матричных или армирующих составляющих композиционных материалов [56, 57], консолидированных материалов для изготовления высокотемпературных изделий [58, 59], материалов основы защитных высокотемпературных покрытий [60-62], тонких пленочных и слоистых материа-

лов для электроники и приборостроения [63-65]. По всем перечисленным типам силицидных материалов ведутся достаточно активные работы по улучшению свойств и усовершенствованию технологий. Очередной всплеск интереса к силицидным материалам в последние 10 – 20 лет во многом связан с расширением сфер применения этих материалов, а также новыми технологическими возможностями как исследовательской аппаратуры, так и установок по синтезу и модифицированию материалов. Особенностью этого периода являются исследования свойств силицидных материалов при предельно высоких температурах (предплавильных температурах) [66] и тенденция перехода от универсальности материалов к их четко очерченной специализации, что требует дополнительных работ по оптимизации технологий для управления структурно-фазовым состоянием материалов с целью получения конкретного специфического силицидного материала для конкретных эксплуатационных условий.

Основными вариантами использования высокотемпературных силицидных материалов в кислородосодержащих средах являются:

- жаро- и термостойкие высокотемпературные силицидные покрытия различного фазового состава и структуры, получаемые разнообразными технологиями, чаще всего реакционной диффузией, сегодня наиболее распространены покрытия, состоящие в основном из дисилицида молибдена, в последнее время активизируется использование многофазных и многоэлементных покрытий [67, 68];
- компактированные изделия на основе MoSi_2 или его смеси с другими соединениями (дисилицидом вольфрама, карбидами, боридами и др.), получаемые методами порошковой металлургии.

Использование силицидов в технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем является сравнительно новой сферой реализации их уникальных свойств, в данном случае и электрических. Наряду с широким применением силицидов благородных металлов (Pt, Pd), никеля, дисилицида титана TiSi_2 силициды тугоплавких металлов (MoSi_2 , WSi_2) также используются в таких технологиях

Пленки тугоплавких металлов недостаточно устойчивы к высокотемпературной обработке в окисляющих средах, а также к воздействию химических реактивов, обычно применяемых при изготовлении интегральных схем. Силициды тугоплавких металлов лишены перечисленных недостатков и поэтому более перспективны в технологии производства интегральных схем.

В последнее время силициды заменяют поликристаллический кремний при производстве МОП-схем, поскольку удельное сопротивление WSi_2 , MoSi_2 , TiSi_2 на порядок ниже аналогичной величины поликристаллического Si, и силициды могут окисляться до образования непрерывного изолирующего слоя SiO_2 .

Молибден и вольфрам традиционно считаются достаточно неудобными материалами при изготовлении приборов. Это объясняется большим различием коэффициентов термического расширения этого металла и кремния, что приводит к образованию микротрещин или отслаиванию. Тем не менее, дисилициды молибдена и вольфрама используются в разработках запоминающих устройств и других элементов. Высота барьера Шоттки между этими металлами и кремнием относительно низкая (~ 0,55-0,67 эВ) [69], а наиболее легкоплавкая эвтектика согласно равновесной диаграмме состояния все же достаточно высокотемпературна, именно поэтому дисилицид молибдена представляет собой интерес в силовых приборах, где имеют место высокие температуры. Отмечу, что в задачи данного обзора не входило изложение и анализ свойств тонкопленочных силицидов как объектов электронных материалов, и эти вопросы мною не рассматривались. По данному вопросу в специальной литературе содержится очень много информации.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СИЛИЦИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛАХ

Тугоплавкие металлы и сплавы на их основе, характеризующиеся высокой прочностью и другими благоприятными физико-механическими и химическими свойствами в широком интервале температур, традиционно используют в качестве конструкционных материалов в различных областях науки и техники [70-71]. Современному развитию технологий присуще постоянное ужесточение условий эксплуатации материалов, которые могут подвергаться одновременному комплексному воздействию таких разрушающих факторов как высокая температура, знакопеременные напряжения, химически активная или агрессивная среда, давление, радиация. В связи с этим применяемые в высокотемпературной технике материалы должны соответствовать все более строгим критериям [72, 73].

Потенциал практического использования тугоплавких металлов и сплавов резко сокращает коррозия. Несмотря на большое количество исследований по защите материалов от коррозии [74, 75], технологический прогресс нуждается в новых методах защиты от разрушения в химически активных средах. Это является следствием повышения требований (эксплуатационных, экологических, экономических и др.) к средствам и технологиям защиты от коррозии, обострением проблем обеспечения сырьем при изготовлении материалов и другими факторами.

Одним из наиболее перспективных направлений борьбы с коррозией является создание слоистых композиционных структур [76], содержащих на поверхности материалов специальные функциональные покрытия, которые противодействуют разрушающему воздействию окружающей среды и не ухудшают существенных эксплуатационных свойств [60, 77]. Попытки учесть максимально возможное количество существенных факторов, определяющих эксплуатационные свойства материалов с покрытиями, привело к весоному расширению

классов и типов покрытий, а также методов их формирования [61, 78]. Отмечу, что по технологичности и экономичности диффузионные покрытия, получаемые различными вариантами химико-термической обработки (ХТО), по-прежнему являются наиболее приемлемым вариантом и занимают ведущие позиции [21, 79].

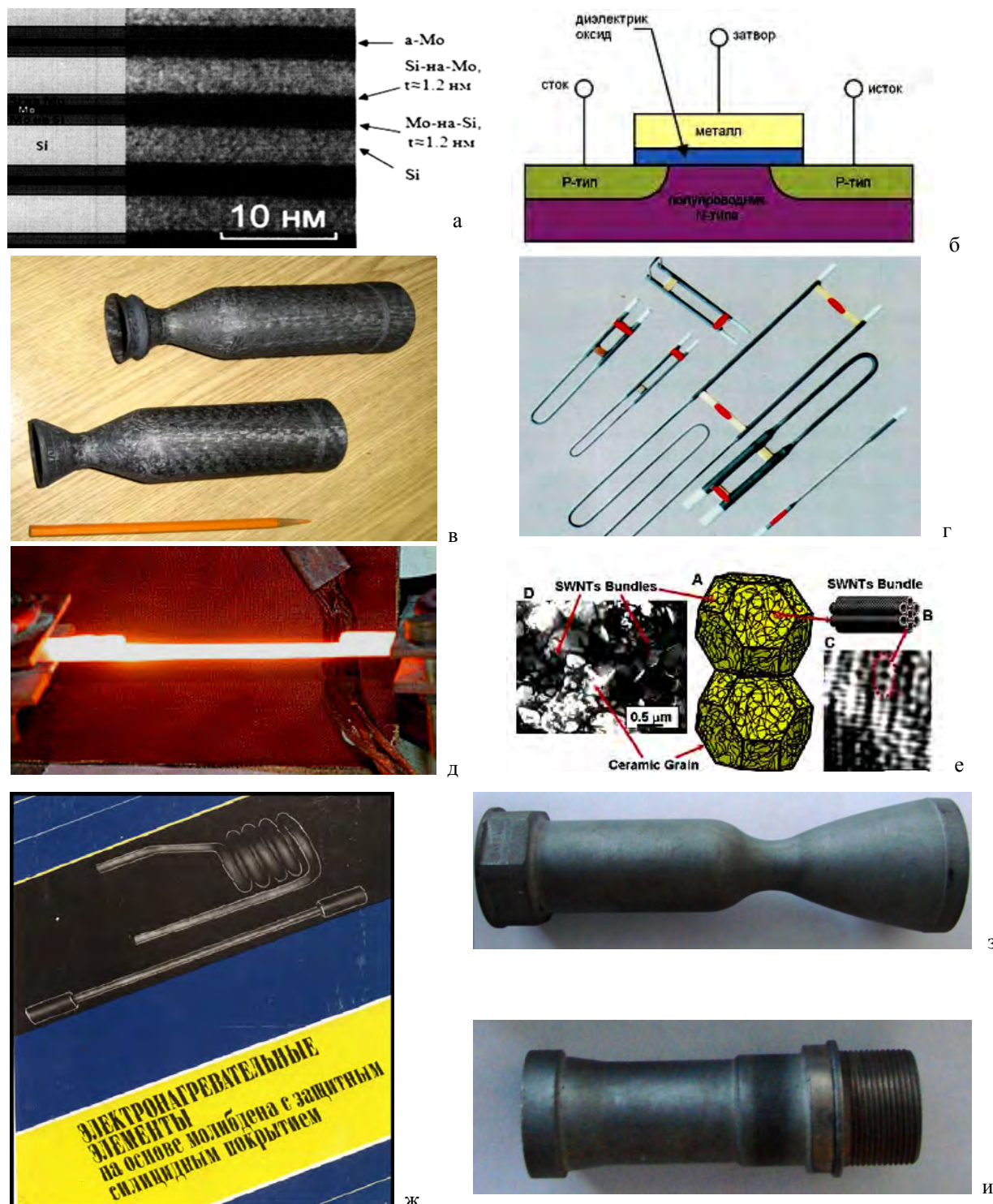


Рис. 4. Сферы применения высокотемпературных силицидов:

тонкопленочные системы для рентгеновских зеркал (а) и электроники (б); конструкционные материалы для специальных изделий (в) и нагревательных элементов (г); композиционные силициды для нагревателей, состав $(Mo, W)_5Si_3 + (Mo, W)Si_2 + SiC$ (д), силицид, упрочненный углеродными нанотрубками (е), изделия с толстослойными силицидными покрытиями – электронагреватели (ж), сопла и камеры сгорания (з), арматура для разлива цветных металлов (и) ¹

¹ а...е – иллюстрации из открытых источников интернета, ж...и – иллюстрации автора

Функциональные покрытия на основе или с использованием силицидов являются важнейшим классом материалов для защиты тугоплавких металлов от высокотемпературной газовой коррозии [60, 61]. Высокая огнеупорность, жаростойкость и термостойкость силицидов позволяют использовать их в качестве основной или неотъемлемой составной части композиционных материалов, эксплуатируемых в различных высокотемпературных устройствах и технологических процессах в окислительных атмосферах вплоть до температур 1600 - 2000 °С [80, 81]. Различные аспекты зарождения и эволюции композитов с силицидными покрытиями, их свойств и изменение последних при определенных условиях по-прежнему активно исследуют [82-84].

Жаростойкость силицидных покрытий в окислительных средах объясняется их способностью к пассивированию за счет формирования поверхностной окисной пленки. Качество этой пленки - ее сплошность, плотность, малый коэффициент диффузии кислорода и способность к самозалечиванию - определяют защитные свойства силицидных покрытий [21, 60, 61, 77]. Существенное значение имеет также способ нанесения покрытия.

подавляющее большинство работ по изучению функциональных покрытий на основе высокотемпературных силицидов посвящены либо технологическим аспектам формирования и эксплуатации покрытий, либо фундаментальным вопросам (термодинамике и кинетике силицирования).

Сравнительно небольшое число публикаций освещает связь эксплуатационных возможностей изделий с покрытиями и структурно-фазовых характеристик покрытий, причем значительная часть таких работ - это более или менее успешные попытки прогнозирования поведения изделий расчетным путем.

По многим показателям из всех силицидов наиболее эффективными защитными свойствами обладает дисилицид молибдена [85]. По данным [86] дисилицидное покрытие толщиной 100 мкм эффективно защищает металл от высокотемпературной коррозии при 1400 °С в течение 20 часов. Разрушение покрытия при его растрескивании происходит в местах выхода трещин на поверхность (рис. 5).

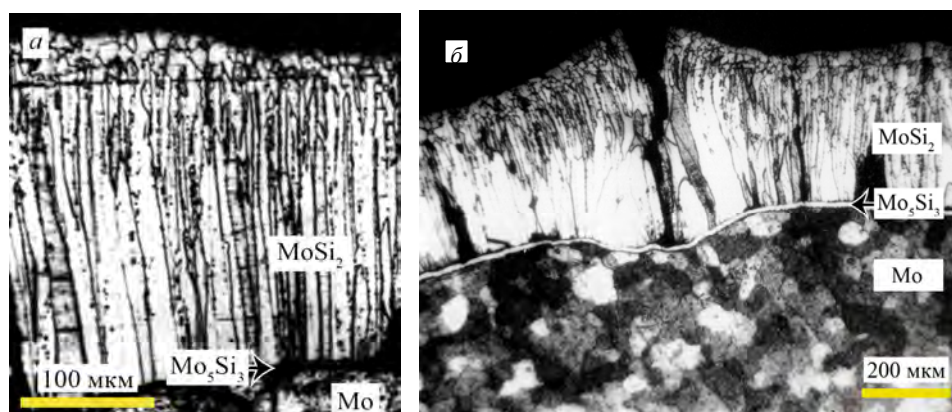


Рис. 5. Микроструктура толстослойного дисилицидного покрытия на молибдене:
а - общая структура покрытия; б - сквозная трещина в покрытии, Метам Р-1.

Вариантами повышения коррозионной стойкости такого покрытия могут быть:

- интенсификация самозалечивания оксидной пленки при создании двухфазной системы (MoSi_2 + легкоплавкая оксидная фаза); легкоплавкая фаза при нагревании переходит в вязко-текучее состояние и залечивает дефекты; подходящие легирующие элементы – марганец и бор [87];
- введение добавок, повышающих пластичность покрытия и снижающих за счет этого его растрескивание [88];
- легирование слоя MoSi_2 оловом, алюминием, хромом, титаном, германием, бериллием и железом [89, 90]; повышение жаростойкости при 1300 - 1450 °С достигается за счет проникновения легирующих элементов в состав оксидной пленки, снижение вследствие этого ее вязкости и повышение текучести;
- создание барьерных фазовых слоев для торможения диффузионных процессов при высокотемпературной эксплуатации [91]; границы фаз служат дополнительным препятствием при диффузии в композитной системе; поскольку получение максимально плотно упакованных структур с наибольшей связью между атомами является еще одним положительным фактором, легирование карбидами и боридами IV и Va групп может обеспечить необходимый эффект;
- создание покрытия из многокомпонентных фаз, что приводит к понижению химического потенциала; хороший результат дает двухстадийное боросилицирование молибдена [91], приводящее к образованию тройной фазы $\text{Mo}(\text{Si}, \text{B})$, которая резко тормозит диффузию кремния в металлическую основу [92].

Перспективным подходом в совершенствовании защитных высокотемпературных покрытий является создание многослойной композитной структуры (рис. 6) с определенной функцией каждого слоя [93]. Так, например, внешний слой будет участвовать в образовании оксидной пленки, обеспечивающей жаростойкость, барьерный слой будет препятствовать диффузионному растворению внешнего слоя, а внутренний слой будет спо-

способствовать релаксации напряжений в покрытии при изменениях температуры и обеспечивать согласование КТР отдельных составляющих покрытия и основы [94].

Необходимо отметить, что, к сожалению, все перечисленные возможности связаны с введением в систему дополнительных химических элементов, они действительны только в области температур до 1650 – 1700 °С, при этом снижается максимальная температура эксплуатации покрытия и возникают иные побочные негативные эффекты (например, изменение состава образующихся летучих соединений).

Несмотря на успехи в исследованиях и разработке новых материалов, проблемы их применения обостряются вследствие постоянного повышения требований к ним и объемов использования. Главная сложность заключается в наличии многих как независимых, так и взаимосвязанных факторов, обуславливающих особенности структуры материалов и покрытий на них, а, следовательно, существенно влияющих на их поведение в эксплуатационных условиях.

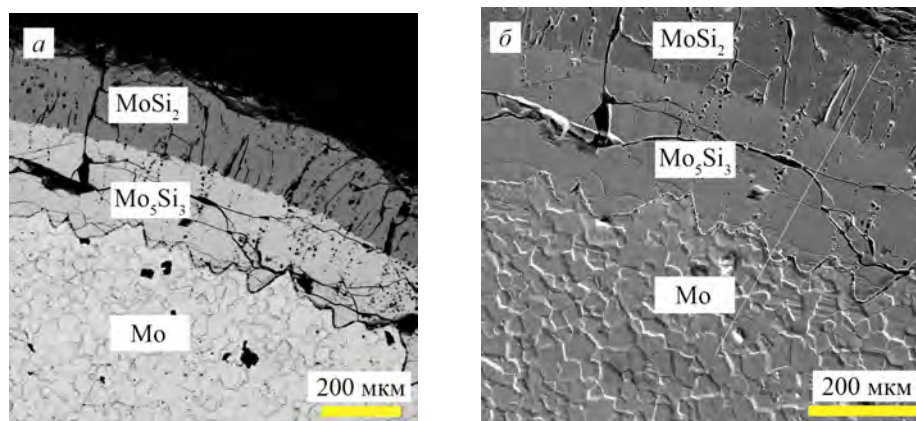


Рис. 6. Многослойное (комплексное) силицидное покрытие на молибдене:
а – микроструктура; б – морфология поверхности поперечного шлифа, Quanta 200.

Диффузионное силицирование из порошковых насыщающих сред

Диффузионное силицирование является одним из видов химико-термической обработки (ХТО). Этот термин объединяет совокупность технологических процессов, обеспечивающих диффузионное насыщение поверхности материала требуемыми элементами и приводящих к изменению химического состава, структуры и свойств поверхности без изменения фазового состояния и свойств внутренних зон материала, при этом диффундирующий элемент может находиться в газовой, жидкой, твердой или паровой фазах [95].

Основой процесса ХТО является реакционная диффузия. Различные аспекты этого достаточно сложного процесса уже исследованы [62, 96-97] или продолжают изучаться и в последнее время [98-101]. При рассмотрении реакционной диффузии в основном считают, что именно объемная диффузия определяет скорость процесса, а химические реакции, в результате которых образуются новые фазы, осуществляется достаточно быстро и не оказывают существенного влияния на кинетику роста диффузионного слоя.

Среди факторов, которые авторы известных исследований пытались учитывать при описании реакционной диффузии, можно выделить:

- твердофазные и газофазные химические реакции;
- адсорбцию активного элемента парагазовой среды на поверхности насыщения;
- диффузию компонентов сквозь слои образовавшихся соединений;
- упругий механизм элементарных актов диффузии;
- влияние структуры на фазообразования;
- движение фазовых границ;
- кинетические особенности и прочее.

При химико-термической обработке в результате диффузионного насыщения металлами и неметаллами поверхностных слоев различных конструкционных, в том числе тугоплавких, металлов и сплавов формируются покрытия, состоящие либо из химических соединений насыщающих элементов обрабатываемого материала, либо из твердых растворов. Благодаря этому химико-термический метод позволяет получать различные по составу, а, следовательно, и по физико-химическим свойствам, покрытия, обеспечивающие достижение высоких эксплуатационных характеристик в агрессивных средах в широком диапазоне температур при различных внешних механических нагрузках. Метод также позволяет управлять распределением компонентов покрытия по толщине, управлять структурой диффузионных слоев.

Для формирования высококачественных силицидных покрытий на металлах принципиальное значение имеет выяснение температурного интервала начала образования силицидов, последовательности зарождения

фаз, механизма и кинетики их формирования.

Следует отметить, что при силицировании молибдена и вольфрама различными методами в процессе диффузионного насыщения возможно образование ряда силицидных фаз (см. рис. 1, 2). Какая или какие фазы образуются при осуществлении той или иной технологии, зависит от конкретных условий насыщения.

подавляющее большинство известных работ по порошковому силицированию тугоплавких металлов, в частности молибдена и вольфрама, посвящены изучению только высших силицидных фаз – дисилицидов [102, 103], а также многоэлементных фаз на их основе [104]. Значительно реже рассматриваются низшие силициды, при этом – в основном как компоненты композитов, получаемых диффузией при контакте твердых фаз или конденсатов, осажденных плазменными методами, а также плавлением [105, 106]. Даже последние известные работы [65, 107], рассматривая многофазную систему молибден – кремний, практически только упоминают о наличии низших силицидных фаз, но не рассматривают связанных с этим особенностей структуры и поведения таких материалов.

Стандартная технология диффузионного силицирования заключается в высокотемпературном отжиге обрабатываемых изделий, погруженных в порошковую смесь, содержащую в своем составе элементарный кремний или соединения кремния (например, ферросилиций, карбид кремния и др.) [21]. Наиболее распространенными вариантами реализации данного метода являются относительно медленный вакуумный безактивационный отжиг и воздушный отжиг с использованием активаторов (веществ, образующих легколетучие соединения кремния). При активированном силицировании реализуется ускоренная доставка кремния в реакционную зону, что и ускоряет диффузионное насыщение.

Кинетика процесса (рис. 7) [21], достаточно подробно описанная в литературе [43, 44, 108 – 110], кроме температуры отжига и состава насыщающей среды зависит от других технологических факторов (структурного состояния подложки, условий отжига, примесей, предварительной обработки материалов и т.п.).

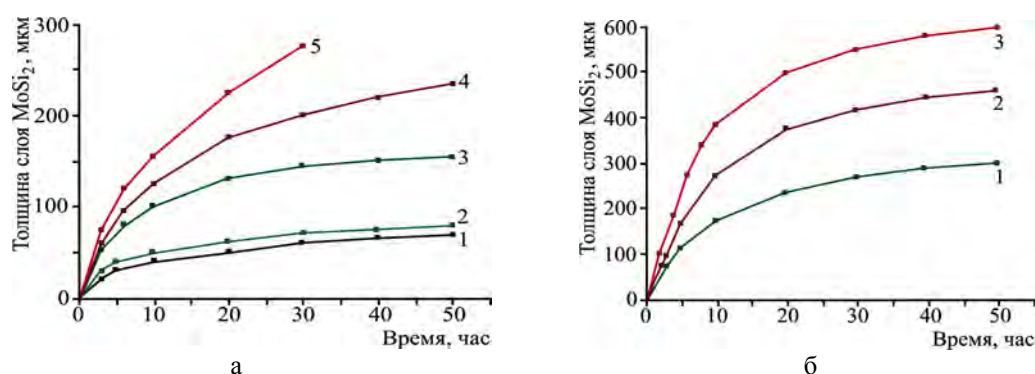


Рис. 7. Кинетика вакуумного (а) и активированного (б) силицирования молибдена при разных температурах, °С: 1 – 900, 2 – 1000, 3 – 1150, 4 – 1250, 5 – 1350.

Силициды тугоплавких металлов начинают формироваться в интервале температур 250 – 750 °С, при этом конкретная температура зависит от многих факторов. При очень тонких слоях сначала выполняется линейный закон роста дисилицидной пленки, который затем сменяется параболической временной зависимостью [2]. Этот факт можно объяснить тем, что растворенные в кремнии и способные к диффузии по междоузлиям атомы металла очень сильно ослабляют ковалентная связь между атомами кремния, следствием чего является образование металлической связи вместо ковалентной. При этом главной компонентой диффузии может стать металл. Механизмы фазообразования также влияют на последовательность зарождения силицидов, при этом они различны для разных агрегатных состояний и условий контакта реагирующих элементов. В отдельных случаях первой формируется не фаза с наибольшей теплотой образования, а фаза с наиболее простой структурой [60].

Важнейшими вопросами при рассмотрении диффузионных покрытий являются механизм диффузии и объемные изменения в процессе протекания реакционной диффузии и образования новых химических соединений. Механизм формирования диффузионного слоя теснейшим образом связан с его качеством, которое, в свою очередь, определяется степенью возникновения точечной коррозии в процессе эксплуатации деталей с защитным слоем. Если покрытие формируется в результате диффузии внешней компоненты, то поверхностный рельеф покрытия повторяет рельеф подложки с присущими ему всякого рода неоднородностями и дефектами, что является одной из причин появления коррозии. В случае образования покрытия при преимущественной диффузии внутренней компоненты (т.е. материала подложки) происходит процесс его гомогенизации, микро- и макродефекты или исчезают, или равномерно распределяются, и вероятность возникновения точечной коррозии в процессе последующей эксплуатации существенно уменьшается. Чаще всего реализуется смешанный механизм нанесения диффузионного покрытия (встречная диффузия элементов покрытия и элементов подложки). В таком случае температурный интервал формирования желательно выбирать таким, чтобы превалировала диффузия внутренней компоненты. К сожалению, это далеко не всегда достижимо.

Свойства покрытия зависят от его фазового состава и структуры. На практике при создании диффузион-

ных покрытий скорость их формирования определяет фазовый состав. В большинстве случаев традиционно стремятся к максимальной скорости насыщения и к структуре, определяемой максимальной концентрацией легирующего компонента. При силицировании тугоплавких металлов большие скорости насыщения обусловлены тем, что покрытие состоит в основном из высших силицидных фаз, т.е. фаз, наиболее богатых кремнием. Поскольку удельные объемные отношения этих фаз и исходного металла существенно различаются, то в процессе насыщения в слое покрытия возникают значительные напряжения, при релаксации которых в покрытии возникают микро- и макротрещины, поры и другие дефекты. В процессе эксплуатации покрытия количество дефектов возрастает, они объединяются в большие образования, что приводит к быстрому разрушению покрытых изделий. Поэтому чрезвычайно важно организовать технологический процесс нанесения покрытия так, чтобы обеспечить постепенное снижение напряжений по толщине покрытия.

Как известно, идеальным покрытием с точки зрения равномерного распределения напряжений, прочности сцепления и, следовательно, высокой термостойкости является диффузионный слой, представляющий собой непрерывный ряд твердых растворов. Такой слой, например, образуется в месте контакта молибдена и вольфрама при высокотемпературном (около 2000 °С) отжиге в вакууме. Это же наблюдается при хромировании молибдена, вольфрама и других металлов. Однако случаев реализации однофазных слоев с непрерывно изменяющейся концентрацией легирующей компоненты от предельного значения (на верхней границе) до нуля (на нижней границе) существует сравнительно немного.

Следует добавить, что разработанные технологии позволяют в достаточно широких пределах варьировать элементный и фазовый состав покрытий, а также соотношение отдельных силицидных фаз в покрытии. Также весьма различными могут быть морфологические характеристики поверхностей покрытий, сформированных разными методиками (см., например, рис. 11 в [21]).

В основном жаростойкие покрытия представляют собой многофазные системы, состоящие из последовательно расположенных слоев химических соединений и ограниченных твердых растворов. В этих случаях процесс нанесения защитного покрытия следует вести таким образом, чтобы общую структуру покрытия хотя бы примерно свести к структуре покрытия, состоящего из непрерывного ряда твердых растворов [111].

Соотношение толщин всех фаз покрытия должно быть выбрано таким, чтобы структура покрытия максимально приближалась к структуре слоя с непрерывным рядом твердых растворов. Такое покрытие принципиально отличается от получаемых на практике и представляющих собой фактически однофазные слои высших соединений, для молибдена - это слой MoSi_2 . Естественно, что все свойства и поведение такого покрытия в процессе эксплуатации будут отличаться в лучшую сторону в отличие от традиционных покрытий. Во многих случаях процесс нанесения покрытия можно начинать не обязательно с низшей фазы, он может быть начат с некой промежуточной фазы в зависимости от эксплуатационных требований, предъявляемых к покрытию.

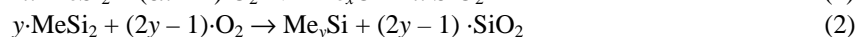
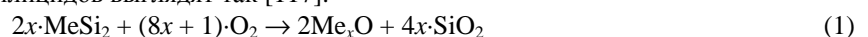
Анализ процесса окисления дисилицида молибдена

Отличная коррозионная стойкость дисилицида молибдена при высоких (более 1500 °С) температурах является следствием его окисления и формирования на поверхности защитного слоя, состоящего в основном из диоксида кремния SiO_2 [112] и препятствующего проникновению кислорода к поверхности металла. Свойства этого защитного слоя - сплошность, толщина, химический состав, структура, адгезия, газопроницаемость и др. - и определяют в конечном счете жаростойкость и температуроустойчивость дисилицида молибдена в различных эксплуатационных условиях.

Окисление дисилицида молибдена исследуется более полувека [112-114], многие аспекты этого процесса достаточно подробно освещены, особенно в отношении чистого компактированного дисилицида [115] и мелкодисперсного порошка [116]. Несмотря на это, информация о механизмах и кинетике окисления дисилицида молибдена недостаточна и различна у разных авторов. Эти расхождения чаще всего обусловлены изучением силицидов, полученных различными методиками, в различных условиях и характеризующихся вследствие этого различным структурно-фазовым состоянием.

Большинство авторов придерживаются мнения, что при окислении дисилицидов реализуются либо преимущественное избирательное (селективное) окисление кремния, либо одновременное окисление металла и кремния.

Вероятные реакции окисления силицидов выглядят так [117]:



Возможность осуществления реакции определяется рядом зависящих от температуры факторов, из которых обычно выделяют коэффициенты диффузии кислорода в оксидном слое и кремния в дисилициде, степени сродства металла и кремния к кислороду, скорость испарения, упругость пара и летучесть соединений. В конечном счете, именно эти факторы являются определяющими для реализации соответствующего механизма окисления дисилицидов.

Применение формул (1) и (2) к описанию реакций окисления дисилицида молибдена приводит к известным [77] выражениям (3) и (4):





Поскольку сродство кремния к кислороду значительно выше, чем аналогичная характеристика молибдена, при окислении дисилицида молибдена вероятнее наблюдать селективное окисление кремния с образованием его диоксида, однако этот случай реализуется только при достаточно высоких температурах. Причинами указанной неоднозначности схемы окислительного процесса являются различные скорости диффузии кремния в дисилициде молибдена и кислорода в оксидной пленке, а также различная скорость испарения и летучесть оксида молибдена MoO_3 при разных температурах.

В дисилициде молибдена скорость диффузии кремния ниже скорости диффузии кислорода в диоксиде кремния [117], что делает возможным в этой системе одновременное образование оксидов металла и кремния.

Заметное окисление MoSi_2 начинается на его поверхности при температуре около 300 °С, а при 400 – 450 °С дисилицид молибдена на поверхности уже не обнаруживается, поверхность полностью покрывается оксидной пленкой. В области относительно низких температур (по крайней мере до 500 – 550 °С) в начальной стадии в результате окисления по реакции (3) формируется защитная пленка диоксида кремния SiO_2 и оксид молибдена MoO_3 , при этом увеличение длительности процесса окисления приводит к линейному росту привеса образцов. Образованию трехоксида молибдена может предшествовать формирование так называемых переходных фаз Магнели (Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} и Mo_9O_{26}) [118], сохраняющих относительную стабильность до 700-800 °С. С учетом этого можно разделить начальную стадию окисления на три самостоятельных последовательных процесса:

а) образование на поверхности дисилицида молибдена аморфной матрицы SiO_2 , армированной наноразмерными включениями кристаллических частиц оксида Mo_4O_{11} ;

б) превращение частиц фазы Mo_4O_{11} в наноразмерные частицы оксида Mo_9O_{26} при дальнейшей диффузии кислорода;

в) окисление Mo_9O_{26} до образования устойчивого оксида MoO_3 [119], скорость окисления на данном этапе определяется в основном скоростью испарения MoO_3 .

Переход от неселективного окисления дисилицида к высокотемпературному селективному окислению кремния для формирования защитного слоя SiO_2 по данным [120] начинается между 500 и 550 °С и продолжается по данным [121] вплоть до температуры сублимации MoO_3 (1155 °С).

Неселективное окисление, сопровождающееся сначала увеличением количества MoO_3 в оксидном слое, а затем уменьшением его содержания вследствие интенсификации испарения, приводит к росту внутренних напряжений и возникновению в силициде трещин, доходящих до металлической основы и приводящих к разрушению покрытия.

Низкотемпературным процессам при окислении дисилицида молибдена уделяется много внимания в первую очередь вследствие того, что при его хорошей стойкости к окислению при высоких температурах дисилицид молибдена быстро разрушается в некотором промежуточном низкотемпературном диапазоне (около 400 – 600 °С). В материале наблюдается так называемое явление «чумы» («pest phenomenon», по аналогии со сходным по механизму протекания явлением оловянной чумы – «tin pest»): MoSi_2 легко окисляется на воздухе и через несколько часов превращается в порошок [122]. Показателем предрасположенности к разрушению может быть зернограничное упрочнение, вызванное локальной концентрацией кислорода или азота при нагревании соединений на воздухе.

Наличие слабо испаряющегося оксида молибдена является необходимым условием для разрушения силицида по механизму «чумы», когда недостаточность низкотемпературного механизма окисления приводит к образованию слабо связанного с поверхностью порошка, а не сплошной защитной пленки [22]. Реальная композиционная и структурная дефектность силицидных материалов (наличие примесей, пор, трещин) влияют на кинетику окисления таким образом, что интервал возможного проявления «чумы» может расширяться до 200 – 1000 °С.

При температурах меньше 750 °С испарение MoO_3 еще достаточно слабое, и рост твердых фаз MoO_3 и SiO_2 происходит по параболическому закону.

Поскольку давление пара трехоксида молибдена быстро растет с температурой (рис. 8), повышение температуры окисления резко увеличивает скорость испарения MoO_3 из оксидного слоя. По оценкам авторов [117] давление паров оксида молибдена, необходимое для формирования при окислении в промежуточной области температур окалины из чистого диоксида кремния, составляет 10 Па и достигается при температуре около 850 °С.

После формирования пленки SiO_2 на всей поверхности оксид молибдена MoO_3 перестает быть основным продуктом окисления дисилицида молибдена, наблюдается селективное окисление кремния, скоростноопределяющим процессом становится диффузия, и процесс протекает по реакции (4). Диффузия кислорода через слой SiO_2 является фактором, определяющим жаростойкость силицидного покрытия после образования сплошной защитной оксидной пленки. Повреждения этой пленки ликвидируются путем образования новых порций кремнезема при улетучивании новых порций MoO_3 .

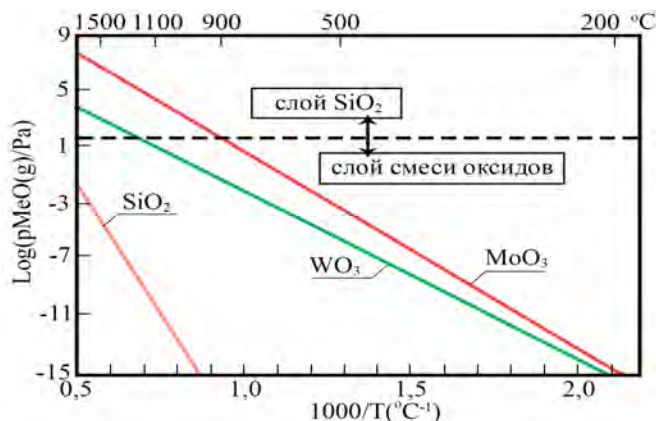


Рис. 8. Давление паров различных оксидов металлов [117].

Силицидная фаза Mo_5Si_3 , формирующаяся по уравнению (4) под пленкой SiO_2 , обнаруживается во многих случаях, особенно при окислении порошкового дисилицида [121-124]. Образование Mo_5Si_3 термодинамически выгодно, особенно при малых парциальных давлениях кислорода, кроме того, вследствие более высокого потенциала окисления кремния для формирования однофазного слоя диоксида кремния предпочтительным будет диффузионный процесс из обедненной кремнием силицидной фазы [123]. Сказанное подтверждают факты обнаружения под оксидным слоем некоторого количества фазы Mo_3Si [125] или даже чистого молибдена [126], хотя это связано с конкретными технологическими особенностями

получения исследуемого силицидного материала.

Оксидная пленка состава SiO_2 находится чаще всего в аморфно-кристаллическом состоянии и кроме уже упомянутой аморфной матрицы [98, 127] может содержать некоторое количество тридимита [128] или кристобалита [124], причем превращение «тридимит-кристобалит» происходит в температурном интервале около 1300°C и ускоряет образование диоксида кремния [128].

Структурное состояние и специфика технологии получения дисилицида молибдена оказывают существенное влияние на кинетику и механизм его окисления, при этом между компактированным (или порошковым) дисилицидом и дисилицидным слоем (покрытием) на молибдене наблюдаются существенные различия. Окисление силицидного покрытия при низких и средних температурах, а также в начальный период протекает по описанной выше схеме.

При высоких температурах окисление дисилицида первоначально не приводит к формированию сколько-либо заметной прослойки низшего силицида, поскольку кремний на образование диоксида поступает из силицидной фазы. Содержание кремния в дисилицидном покрытии зависит от способа и условий его формирования, поэтому, например, в случае диффузионных силицидных покрытий дисилицид не претерпевает фазового изменения, он теряет кремний в пределах своей области гомогенности, которая может существенно изменяться в зависимости от степени равновесности процесса фазового изменения [129-131].

Поскольку скорость диффузии кремния сквозь пленку диоксида к поверхности очень мала, после формирования сплошной тонкой пленки SiO_2 начинается весьма медленный процесс ее роста (утолщения). Так, при $1700 - 1800^\circ\text{C}$ за несколько десятков - сотен часов формируется слой оксида толщиной не более $10 - 30$ мкм [60].

Как уже указывалось, одним из факторов разрушения силицидных покрытий на молибдене при относительно низких температурах (ниже 1550°C) является кристаллизация аморфной пленки SiO_2 в местах выхода микротрещин на поверхность. Этот процесс связан с образованием в глубоких трещинах окисла молибдена. Легирование аморфной пленки двуокиси кремния указанным окислом вызывает ее ускоренную кристаллизацию и потерю защитных свойств.

При температурах $1550 - 1800^\circ\text{C}$ защитная пленка SiO_2 заполняет трещины в силицидных слоях, увеличивая их жаростойкость. Уровень жаростойкости силицидов молибдена определяется скоростью формирования этой пленки, которая, как уже указывалось, определяется наличием достаточного для образования SiO_2 количества кремния.

В области температур, превышающих $1850 - 1900^\circ\text{C}$ существенным может стать процесс испарения кремния с поверхности в виде монооксида кремния SiO . Такое испарение снижает эффективность защитного действия пленки диоксида кремния SiO_2 в связи с ускоренным ее утонением, повышением дефектности и проницаемости.

Суммируя изложенное, необходимо отметить, что, в конечном счете, жаро- и термостойкость в окислительных атмосферах изделий из молибдена с силицидными покрытиями определяется свойствами поверхностной прослойки диоксида кремния. Регулируя адгезию этой прослойки, ее состав, структуру, проницаемость и другие характеристики можно управлять высокотемпературными свойствами изделий.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Высокотемпературная обработка является одним из важнейших этапов технологического воздействия на различные конструкционные и функциональные материалы для придания им необходимых свойств. Примерами такого воздействия являются разнообразные виды термообработки металлов и сплавов (отжиги, закалка, нормализация и др.), различные процессы обработки керамики (спекание, сушка, обжиг), множество технологических процессов от плавки,ковки и горячей штамповки до отжига пленочных структур, вытягивания стеклово-

локна и выращивания монокристаллов. Повышение надежности и стабильности эксплуатационных характеристик высокотемпературных устройств является ключом к решению целого ряда технологических проблем в энергетике, металлургии, машиностроении, химической промышленности, производстве строительных материалов и других отраслей.

На протяжении последних десятилетий в мире наблюдается устойчивая тенденция к повышению доли электрических печей в общем объеме нагревательных устройств [132]. По сравнению с топливными электрические печи практически всегда экономичнее и надежнее в эксплуатации, обеспечивают экологически и химически чистое производство, простую регулировку термического воздействия на обрабатываемые объекты. К сожалению, сегодня нет приемлемого материала, который мог бы надежно эксплуатироваться в температурном интервале от 100 до 2000 – 2500 °С в различных условиях, и для каждого конкретного набора эксплуатационных требований приходится подбирать нагревательные элементы с оптимальными показателями.

Высокотемпературные функциональные материалы на металлической и неметаллической основе являются важнейшим классом материалов, обеспечивающих возможность создания электрических нагревательных устройств для эксплуатации в различных средах, в том числе окислительных. Для стабильной эксплуатации печей сопротивления материалы для электронагревателей должны обладать особыми свойствами, среди которых заданный уровень электропроводности, низкий температурный коэффициент сопротивления, стабильность структурно-фазового состояния в ходе эксплуатации, химическая стойкость по отношению к окружающей среде и др. Еще более жесткие требования предъявляются к материалам, которые используются при максимально высоких температурах в окислительной (в том числе воздушной) среде.

В электротермических установках с рабочей температурой до 1300 – 1400 °С для изготовления обычно применяют нагревательные элементы из сплавов с высоким удельным электрическим сопротивлением [133], наиболее распространенными из которых являются никельхромовые (нихром) и железохромоалюминиевые (фехраль) сплавы. В указанном температурном интервале эти сплавы практически не имеют конкурентов, их эксплуатационные свойства регулируют легированием, например, введением микродобавок редкоземельных (РЗМ) и щелочноземельных (ЩЗМ) металлов, существенно повышающих жаростойкость сплавов.

В окислительных средах и на воздухе до 1500 °С в качестве электронагревательных элементов может работать платина, однако в широких масштабах экономически это редко оправдано.

Для работы в окислительных средах при более высоких температурах используют нагреватели из спеченных материалов на основе электропроводных тугоплавких соединений, обладающих высокой стойкостью против окисления. Эти материалы (карбид кремния, дисилицид молибдена, диоксид циркония и др.) допускают более высокие ваттные нагрузки.

Карбидкремниевые нагреватели (КЭН), широко применяемые в электропечах до 1450-1500 °С, содержат SiC не менее 97%, имеют открытую пористость до 24 - 28%, плотность: 3,0 – 3,1 г/см³, коэффициент излучения ~0,80, прочность ~15 × 10⁶ Н/м² [134-135].

По сравнению с нагревателями из сплавов сопротивления КЭН характеризуются более высокими рабочей температурой и удельным электрическим сопротивлением. К основным недостаткам КЭН относятся: низкая механическая прочность, увеличение сопротивления при эксплуатации, нестабильность значений скорости старения и срока службы. Циклический режим снижает срок службы нагревателей в 2 - 3 раза по сравнению с непрерывным режимом.

Рекомендуемые значения удельной поверхностной мощности КЭН при работе в воздушной среде для температуры поверхности активной части нагревателя 1450 °С не должны превышать 5 Вт/см (ГОСТ 16139-76).

Разработка технологии производства плавного хромита лантана (LaCrO₃), легированного оксидами щелочноземельных элементов, позволила освоить промышленный выпуск нагревателей ЭХС (электронагреватель хромитлантановый спиральный), предназначенных для работы в окислительной атмосфере с температурой рабочего пространства 1600 - 1700 °С, а в некоторых случаях до 1800 °С [136].

Особенностью материала является значительное снижение электрического сопротивления с температурой. При подъеме температуры с 20 до 1800 °С удельное электросопротивление снижается примерно в 15 раз.

Для максимального продления службы нагревателей необходимо обеспечить по возможности низкую поверхностную мощность в процессе их эксплуатации [137].

Для работы в окислительной атмосфере при температуре выше 1800 °С применяются нагреватели из диоксида циркония [138]. При нагреве до высоких температур ZrO₂ претерпевает сложные полиморфные превращения, сопровождающиеся объемными изменениями материала, что может привести к разрушению изделий. Наиболее устойчивыми в широком диапазоне температур являются твердые растворы (кубические - типа флюорит) ZrO₂ со структурными стабилизаторами, чаще всего используется CaO, реже MgO и Y₂O₃.

Из-за низкой электропроводности и высоких значений контактных сопротивлений необходим стартовый предварительный разогрев нагревателя (минимальный – до 670 °С, оптимальный - 1200 °С на нагревателе и 700-800 °С на токоподводах). Нагреватели из стабилизированного диоксида циркония обладают невысокой термостойкостью, в связи с чем не рекомендуются их разогрев и охлаждение со скоростью более 4-5 °С/мин.

Порошковый дисилицид молибдена MoSi₂ применяется для изготовления электронагревательных элементов с 1953 г. [38, 58]. Промышленно выпускаемый дисилицид молибдена имеет плотность 6300 кг/м³, темпера-

туру плавления около 2020 °С (в зависимости от примесей). Электронагреватели достаточно надежно работают в воздушной атмосфере до 1750 °С. У модели Kanthal Super 1900/HT предельная температура составляет 1850 °С [58].

По сравнению с КЭН нагреватели на основе днисицида молибдена (тип СМ) имеют более высокую рабочую температуру активной части нагревателей (1650 – 1750 °С), способны к более быстрому разогреву, имеют стабильное электросопротивление в течение всего срока службы. Особым отличием нагревателей является способность выдерживать большую энергетическую нагрузку при высоких температурах.

Основные недостатки нагревателей на основе MoSi_2 - низкая механическая прочность, низкая термостойкость, низкое начальное электросопротивление, высокая начальная пластичность в интервале 1400-1650 °С. Для преодоления указанных недостатков чаще всего применяют введение в состав дополнительных химических соединений (карбидов, нитридов, оксидов, других силицидов) и создание композитных структур [52, 53].

Защитная оксидная пленка, образующаяся на поверхности рабочей части нагревателя при его нагреве выше 1000 °С, особенно при температуре выше 1400 °С, за счет высокой плотности предохраняет нагреватель от дальнейшего окисления.

Нагреватели не рекомендуется охлаждать ниже 1000 °С, поскольку при охлаждении до комнатной температуры они обнаруживают низкую термостойкость. По сравнению со сроком службы нагревателей, работающих в непрерывном режиме при температуре 1650 °С, срок службы нагревателей, работающих в циклическом режиме, при охлаждении до 1000 °С снижается в 3 раза, при охлаждении до 20 °С - в 100 раз.

Одними из новых высокотемпературных материалов на основе силицидов тугоплавких металлов и карбида кремния являются РЕФСИК и РЕФСИКОНТ [139-140].

Данные материалы отличает высокий уровень жаропрочности и жаростойкости (подтвержденные рабочие температуры – до 1650 °С, хотя разработчики указывают предел 1800 °С [141]).

Материалы имеют прочный каркас из карбида кремния и могут быть армированы углеродными волокнами или графитными пластинками. Связкой и одновременно защитным покрытием в материале служит сочетание силицидов - твердых растворов $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3 + (\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$ и/или $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3\text{C} + (\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$.

Альтернативным решением проблемы получения высокотемпературного материала с высокой жаро- и термостойкостью может быть использование композиционного материала типа «металл – силицидное покрытие». Основная идея при разработке таких материалов заключается в воссоединении пластических свойств металла (молибдена, вольфрама и др.) с прекрасными антикоррозионными свойствами силицидов.

Композитные нагреватели с различными силицидными слоями на поверхности в качестве коррозионно-стойкого покрытия имеют предельную рабочую температуру 1800 – 2000 °С [142], удобны в эксплуатации.

Нагреватели могут выполняться в виде стержней, иметь U-образную форму, спиральную форму. Для получения максимальных сроков работы необходима оптимизация структурно-фазового состава покрытия для определенных конкретных условий эксплуатации.

Ключевым фактором оптимальной службы нагревателей является правильный выбор поверхностной нагрузки элементов, что определяет не только температурное поле по сечению нагревателя, но и значения термических напряжений и динамических нагрузок в нем. Увеличение ваттной нагрузки существенно повышает экономичность нагревателя и печного устройства, при этом превышение максимально допустимых значений удельной мощности приводит к преждевременному выходу нагревателей из строя в результате механического и термического разрушения.

Материалы на основе силицидов тугоплавких металлов работоспособны в окислительных средах до температуры 1800 – 2000 °С и более в течение долгого времени, однако получение и использование таких материалов сопряжено с рядом проблем, одной из которых является их нестабильность. Однако, даже с учетом имеющихся проблем, во многих случаях применение композиционных нагревателей с силицидными покрытиями является оправданным или даже единственно возможным в силу весомых преимуществ таких материалов по сравнению с традиционными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на успехи в исследованиях и разработке новых высокотемпературных силицидных материалов, проблемы их эксплуатации обостряются вследствие постоянного повышения требований к ним, расширения сфер применения и объемов использования. Главная сложность заключается в наличии многих как независимых, так и взаимосвязанных факторов, обуславливающих особенности структурно-фазового состояния материалов, а, следовательно, существенно влияющих на их поведение в эксплуатационных условиях. Известные экспериментальные данные изучения высокотемпературных силицидных материалов чаще всего посвящены решению локальных проблем и не могут эффективно использоваться без надлежащей оценки и переработки. Адаптация и оптимизация существующих технологий формирования силицидных материалов и покрытий необходимы вследствие существенного влияния конкретных условий их получения или использования на рабочие показатели конечного продукта. Основной задачей такой адаптации должно быть достижение оптимального (для каждого конкретного случая) соотношения между затратами на обеспечение антикоррозионных свойств и эффектом от улучшения эксплуатационных характеристик материала.

Отсутствие единого подхода к представлению и сопоставлению экспериментальных научных результатов и описанию реальных эксплуатационных производственных характеристик материалов не позволяет адекватно оценивать применимость тех или иных научно-технологических приемов для требуемой корректировки состава и структуры материалов.

Усовершенствование существующих и создание новых функциональных высокотемпературных силицидных материалов невозможно без развития физико-технологических основ получения твердотельных объектов с регулируемым составом и структурой, оптимизации методов формирования твердых тел различными способами (реакционной диффузией, кристаллизацией, конденсацией, консолидацией), применения новых физических подходов к получению материалов с особыми свойствами.

Решение перечисленных физических и технологических проблем является ключом к созданию эффективных функциональных материалов на основе силицидов для высокотемпературных применений в электротермии, энергетике, машиностроении, приборостроении, военной технике, авиации, космосе и других отраслях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strong A. Brent. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications. – Dearborn, Michigan: Society of manufacturing engineers, 2008 – 620 p.
2. Pout Dzh., Tu K., Mejer Dzh. Tonkie plenki. Vzaimnaja diffuzija i reakcii: nauchnoe izdanie [Thin films. The mutual diffusion and reaction: a scientific edition]. Per.: Kiselev V.F., Pospelov V.V. – M.: Mir, 1982. – 576 p. (In Russian)
3. Azarenkov M.O., Beresnev V.M., Lytovchenko S.V. ta in. Funkcional'ni materialy ta pokryttja: navchal'nyj posibnyk [Functional materials and coatings: Tutorial]. – H.: HNU imeni V.N. Karazina, 2013. – 208 p. (In Ukrainian)
4. Shatinskij V.F., Nesterenko A.I. Zashhitnye diffuzionnye pokryttja [The protective diffusion coatings]. – Kiev: Naukova dumka, 1988. – 272 p. (In Ukrainian)
5. Neikov O., Murashova I., Yefimov N., Naboychenko S. Properties of Molybdenum and Molybdenum Alloys powder. – Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications. – Elsevier, 2009. – 634 p.
6. Proceedings of the Engineering Foundation High Temperature Structural Silicides Conference 25-29 May 1998, Hyannis, Massachusetts. - Special Issue of Materials Science & Engineering. – 1999. – Vol. A261 - 308 p.
7. Samsonov G.V. Silicidy i ih ispol'zovanie v tehnikе [Silicides and their use in technology]. – K.: AN U SSR. – 1959. – 204 s.
8. Dzhadykevych Ju. Shljahy pidvyshhennja zharostijkosti vyrobiv iz tugoplavkyh metaliv vid vysokotemperaturnogo oksylennja [Ways to improve the heat resistance of products made from refractory metals from high-temperature oxidation] – Ukrai'ns'ka nauka: mynule suchasne, majbutnje: Zbirnyk naukovykh prac'. – Ternop. nac. ekon. un-t. – 2008. – Vyp. 13. – P. 20-28. (In Ukrainian)
9. Gorshkov V.S., Savel'ev V.G., Fedorov N.F. Fizicheskaja himija silikatov i drugih tugoplavkyh soedinenij: Ucheb. dlja vuzov [Physical chemistry of silicates and other refractory compounds]. – M.: Vyssh. shk. – 1988. – 400 p. (In Russian)
10. Berezhnoj A.S. Kremnij i ego binarnye sistemy. [Silicon and its binary system]. – Kiev : Izd-vo AN USSR , 1958. – 249 p. (In Russian)
11. Samsonov G.V., Dvorina L.A., Rud' B.M. Silicidy – M.: Metallurgija, 1979. – 271 s.
12. Hönigschmid O. Über das Molybdänsilicid MoSi_2 , das Wolframsilicid WSi_2 und das Tantalilicid TaSi_2 – Monatsh. Chem. – 1907. – Vol.8. – P. 1017-1028.
13. Kudielka H. Disilizidsysteme – Monatsh. Chem. – 1956. – Vol. 87 [3]. – P. 471-482.
14. Nowotny H., Huschka H. Untersuchungen der Teilsysteme Aluminium - TiSi_2 , - ZrSi_2 , - MoSi_2 und - WSi_2 – Monatsh. Chem. – 1957. – Vol. 88 [4]. – P. 494-501.
15. Panov G.A. Prediction of phase equilibria in the W-Si system in the generalized lattice model [Elektronnyj resurs] – Elektron. tekstovye dan. – Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – Vol. 541. – Rezhim dostupa: http://iopscience.iop.org/1742-6596/541/1/012097/pdf/1742-6596_541_1_012097.pdf
16. Zhongnan G., Wenxia Y., Yu S., Zhoufei C. Thermodynamic Assessment of the Si-Ta and Si-W Systems, Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2009. - Vol. 30. – No. 5. – P. 564-570.
17. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. The Mo-Si (Molybdenum-Silicon) System – J. Phase Equilibria. - 1991. - Vol.12. - No. 4. – P. 493-498.
18. Kocherzhinskij Ju.A. Kulik O.G., Shishkin E.A. Jupko L.M.. Fazovaja diagramma sistemy W – Si. [Phase diagram of the system of W - Si]. – DAN SSSR. – 1973. - Vol. 212. - No. 3. – P. 642-643. (In Russian)
19. Kieffer R., Benesovsky F., Gallistl E. Beitrag zum System Tungsten-Silicon – Z. Metallkd. – 1952. – Vol. 43. – P. 284-291.
20. Fu-jiwara H., Ueda Y., Awasthi A. Determination of the Standard Free Energies of Formation for Tungsten Silicides by EMF Measurements Using Lithium Silicate Liquid Electrolyte – Alloys Compd. - 2005. - Vol. 391. – P. 307-312.
21. Lytovchenko S.V., Beresnev V.M., Drobyshevskaja A.A., Turbin P.V. Silicidnye pokryttja na molibdene: poluchenie, struktura, svojstva – Fizicheskaja inzhenerija poverhnosti [Silicide coatings on molybdenum: Preparation, Structure, Properties]. - 2012. – Vol. 10. - No.2. - P. 110 - 137. (In Russian)
22. Villars P., Calvert L. D., Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases– American Society for Metals, Metals Park, Oh 44073; Sept. 1986.
23. Cherniack G.B., Elliot A.G. High-temperature behavior of MoSi_2 and Mo_5Si_3 – Journal of The American Ceramic Society, 1965. - Vol. 47, – No. 3. – P. 136-141.
24. Jiang D.E., Carter E.A. Prediction of strong adhesion at the MoSi_2/Fe interface – Acta Materialia, 2005. – Vol. 53. – P. 4489-4496.
25. Gladyshevskij E.I. Kristallohimija silicidov i germanidov. [Crystal chemistry of silicides and germanides]. – M.: Metallurgija, 1971. – 296 p. (In Russian)
26. Maksimov V.A., Shamraj F.I. Diagramma sostojanija sistemy molibden – vol'fram – bor [State diagram of molybdenum - tungsten – boron system]. – Izv. AN SSSR. Neorg. mater. – 1969. - Vol. 5. - No. 6. - P. 1136-1141. (In Russian)

27. Naidu S.V.N. Si-W (Silicon-Tungsten) Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed. - Ed. T.B. Massalski. - 1990. - Vol. 3 - P. 3377-3378.
28. Massalski T.B., Bennett L.H., Murray J.L., Baker H. Binary Alloy Phase Diagrams - ASM International, Materials Park, OH, Pittsburgh, 1986. - P. 2666.
29. Pankhurst D.A., Yuan Z., Nguyen-Manh D. Electronic structure and bonding in Mo₃Si, Mo₅Si₃, and Mo(Si, Al)₂ alloys investigated by x-ray photoelectron spectroscopy and density-functional theory - Phys. Rev. B - 2005. - Vol. 71. - P. 075114/1-6.
30. XU Guo-Liang, ZHANG Dong-Ling, XIA Yao-Zheng. Theoretical Study of Elastic Properties of Tungsten Disilicide - Chin. Phys. Lett. - 2009. - Vol. 26. - No. 4. - P. 046302 (1-4).
31. Ageev O.A., Beljaev A.E., Boltovec N.S. Fazy vnedrenija v tehnologii poluprovodnikovyh priborov i SBIS. [Implementation phases in semiconductor technology and VLSI]. - Har'kov: NTK «In-t monokristallov», 2008. - 392 p. (In Russian)
32. Predel B. Si-Ti (Silicon-Titanium) - Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. - 1998. - Vol. 5 J. - P. 1-3.
33. Komem Y., Katz A. The microstructure and electrical properties of contacts formed in the Ti/Al/Si system due to rapid thermal processing - Journal of Applied Physics. - 1990. - Vol. 67 (6). - P. 3003-3012.
34. Schlichting J. Molybdändisilizid als Komponente modemer Hochtemperatur-verbundwerkstoffe - High Temp. - High Press. - 1978. - V. 10. - P. 241-269.
35. Vasudevan A.K., Petrovic J.J. A Comparative Overview of MoSi₂ Based Composites - Materials Science & Engineering - 1992. - Vol. A155. - P. 1-17.
36. Yoshikazu Suzuki. Studies on Improvement of Mechanical Properties by Micro-structural Control for MoSi₂ Based Composites [Elektronnyj resurs] - Elektron. tekstovye dan. - Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University. - Osaka, 1998. - Rezhim dostupa: <http://hdl.handle.net/11094/728>.
37. Patent SE 153,961. Sätt att uppvärma elektriska motståndsgagnar och-apparater till höga temperaturer. H.M. Htiggglund, N.G. Rehnquist. Pub. date 26.02.1947.
38. Maxwell W.A. Properties of Certain Intermetallics as Related to Elevated-Temperature Applications 1 - Molybdenum Disilicide [Elektronnyj resurs] - Elektron. tekstovye dan. - Rep. RM E9GOI, NACA, Washington, DC, 1949. - Rezhim dostupa: <http://naca.central.cranfield.ac.uk/reports/1949/naca-rm-e9g01.pdf>
39. Kanthal, Swed. Patent 155,836. - 1953.
40. Maxwell W. A. Some stress-rupture & creep properties of molybdenum disilicide in the range of 1600-2000 F - NACA Res. Memo. E52D09. - June 1952.
41. Nowotny H., Parthe E., Kieffer R., Benesovsky F. Das Dreistoffsystem: Molybdtin-Silizium-Kohlenstoff - Monatsh. Chem, 1954. - Vol. 85. - P. 255-272.
42. Hansen M. Kessler H.D., McPherson D.J. Ti-Si phase diagram - Trans. ASM. - 1952. - Vol. 44. P. 518-538.
43. Glaser F.W., Moskowit D. The phase diagram of the titanium - silicon - Powder Met. Bull. - 1953. - Vol. 6 (6). - P. 178-185.
44. Borisenko A.I. Zashchita molibdena ot vysokotemperaturnoj gazovoj korrozii [Protection of molybdenum from the high-temperature gas corrosion]. - M.-L. : Nauka, 1960. - 86 p. (In Russian)
45. Ivanov V.E. Nechiporenko E.P., Osipov A.D., Matjushenko N.N. O vakuumnom silicirovanii molibdena s reguliruemoj skorost'ju dostavki kremnija [About the vacuum siliconizing of molybdenum with silicon controlled delivery speed]. - Zharostojkie pokrytija - L.-M.: Nauka, 1965. - P. 83-86. (In Russian)
46. Beidler E., Powell C.F., Campbell J.E. Formation of Mo-disilicide coatings - J. Electrochem. Soc. - 1951. - Vol. 98. - No. 2. - P.511.
47. Erdoes E. Investigation of surface layers of gas turbine alloys - Internal Report. - Dec. 1971.
48. Fitzer E. Remmele W. Possibilities and limits of metal reinforced refractory silicides especially molybdenum disilicide - Fifth Internati-onal Conference on Composite Materials ICCM-V. The Metallurgical Society. Inc. Warrendale. Pennsylvania. - 1985. - P. 515-530.
49. Meschter P. J., Schwartz D.S. Silicide-matrix materials for high-temperature application - JOM. - 1989. - V. 42. - No.. 11. - P. 52-55.
50. Nowotny H., Huschka H. Untersuchungen der Teilsysteme Aluminium-TiSi₂, -ZrSi₂, -MoSi₂ und -WSi₂ - Monatsh. Chem. - 1957. - Vol. 88 [4]. - P. 494-501.
51. Brukl C., Nowotny H., Benesovsky F. Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: V-Al-Si, Nb-Al-Si, Mo-Al-Si bsw. Cr(Mo)-Al-Si - Monatsh. Chem. - 1961. - Vol. 92 [5]. - P. 967-980.
52. Maxwell W.A. Smith R.W. Thermal shock resistance and high temperature strength of a molybdenum disilicide-aluminium oxide ceramic [Elektronnyj resurs] - Elektron. tekstovye dan. - National Advisory Committee for Aeronautics Res. Memo. E53F26. - 1953 - Rezhim dostupa :<http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/9930087811.pdf>.
53. Gac F.D., Petrovic J.J. Feasibility of a Composite of SiC Whiskers in an MoSi₂ Matrix - J. Am. Ceram. Soc. - 1985. - Vol. 68 [8]. - P. 200-201.
54. High Temperature Structural Silicides. Pros. of the First Hihg Temperature Structural Silicides Workshop, USA, 1991 - Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1992. - 278 p.
55. Khanra G.P., Jha A.K., Kumar S.G. Development of MoSi₂-SiC Component for Satellite Launch Vehicle - ISRN Metallurgy. - 2012. - ID 670389, 6 p.
56. Petrovic J.J. Toughening Strategies for MoSi₂-Based High Temperature Stru-ctural Silicides - Intermetallics. - 2000. - No. 8. -P. 1175-1182.
57. Chin S., Anton D., Giamei A. Ternary MoSi₂ Compounds for High Temperature Structural Applica-tions - MRS Proceed. - 1993. - Vol. 322. - P. 423.
58. Kanthal Super Electric Heating Element Handbook / [Edit by Texter med Tryck AB Hallstahammar]. - PRIMATryck, Hallstahammar, 1999. - 147 p.
59. Milne John E. Molybdenum Disilicide as an Appliance Heating Element - JOM. - 1987. - Vol. 39. - Is. 2. - P. 62.

60. Nechiporenko E.P., Petrichenko A.P., Pavlenko Yu.B. Zashhita metallov ot korrozii [Protect metals from corrosion]. – H.: «Vishcha shkola», 1985. – 112 p. (In Russian)
61. Dzhadykevich Yu.V. Zharostojkie pokrytija dlja molibdena i splavov na ego osnove (obzor) [Heat-resistant coatings for molybdenum and its alloys (Review)]. – Poroshkovaja metallurgija. – 1988. – No. 2. – P. 43–48. (In Russian)
62. Tatemoto K., Ono Y., Suzuki R. O. Silicide coating on refractory metals in molten salt – Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – Vol. 66. – No. 2-4 [Special Issue]. – P. 526-529.
63. M'jurarka Sh., Baranova V.V., Chistjakova Ju.D. Silicidy dlja SBIS [Silicides for VLSI]. – M.: Mir, 1986. – 176 p. (In Russian)
64. Gershinskij A.E., Rzhanov A.V., Cherenkov E.I. Tonkoplennocnyje silicidy v mikroelektronike [Thin film suicides in microelectronics]. – Mikroelektronika, 1982. – Vol. 2. – Vyp.2. – P.83-94. (In Russian)
65. Zubarev E.N. Reakcionnaja diffuzija v nanorazmernyh sloistyh sistemah metall/kremnij [Reaction diffusion in layered systems of nanoscale metal / silicon]. – Uspehi fizicheskikh nauk. – 2011. – Vol. 181. – No. 5. – P. 491-520. (In Russian)
66. Azarenkov N.A., Kirichenko V.G., Lytovchenko S.V., Nechiporenko E.P. Problemy sovremennogo materialovedenija. Fundamental'nye i prikladnye issledovanija na kafedre materialov reaktorostroenija HGU [The problems of modern materials. Basic and applied research in the department of materials of reactor KSU]. – Visnyk Harkivs'kogo universytetu. – 1999. – No. 443, ser. fizichna “Jadra, chastinki, polja”, vyp. 2 (6). – P. 73-76. (In Russian)
67. Azarenkov M.O. Beresnev V.M., Lytovchenko S.V. Funkcional'ni materialy ta pokrytija : navchal'nyj posibnyk [Functional materials and coatings: Tutorial]. – H.: HNU imeni V.N. Karazina, 2013. – 208 p. (In Ukrainian)
68. Lytovchenko S.V., Chishkala V.A., Maslova T.S. Povyshenie stabil'nosti mnogofaznyh silicidnyh pokrytij na molibdene [Improved stability of multiphase coatings on molybdenum silicide]. – Vestnik nacional'nogo tehnic. universiteta «HPI», tem. vypusk «Himija, himicheskaja tehnologija i ekologija». – 2005. – No. 52. – P. 94-98. (In Russian)
69. Pashaev I.G. Izuchenie svojstv kontaktov kremnija s bar'erom Shottki, izgotovlennyh na osnove amorfnyh i polikristallicheskikh razlichnyh metallicheskikh splavov [Studying the properties of silicon Schottky barrier contacts made on the basis of amorphous and polycrystalline different metal alloys]. – Uspehi fiz. met. – 2012. – Vol. 13. – P. 397–416. (In Russian)
70. Fathi H. Historical Introduction to Refractory Metals – Mineral Processing and Extractive Metallurgy Rev. – 2001. – Vol. 22. – Is. 1 - C. 25 - 53.
71. Tret'jakov V.I., Kljachko L.I. Tverdyje splavy, tugoplavkie metally, sverhtverdyje materialy [Hard alloys, refractory metals, superhard materials]. – M.: ID «Ruda i Metally», 1999. – 264 p. (In Russian)
72. Marmer Je.N., Gurvich O.S., Mal'ceva L.F. Vysokotemperaturnye materialy [High-temperature materials]. – M.: Metallurgija, 1967. – 216 s. (In Russian)
73. Simsa Ch.T., Stoloffa N.S., Xagelja U.K. Supersplavy II: Zharoprochnye materialy dlja ajerokosmicheskikh i promyshlennyh jenergostanovok [Superalloys II: Heat-resistant materials for the aerospace and industrial power plants]. – M.: Metallurgija, 1995. — 384 p. (In Russian)
74. Ulig G.G., Revi R.U., Suhotina A.M. Korrozija i bor'ba s nej. Vvedenie v korrozionnuju nauku i tehniku [Corrosion and the fight against it. Introduction to corrosion science and technology]. – L. Himija, 1989. — 456 p. (In Russian)
75. Keshe G. Korrozija metallov. Fiziko-himicheskie principy i aktual'nye [Corrosion of metals. Physico-chemical principles and Challenges]. – M.: Metallurgija, 1984. – 400 p. (In Russian)
76. Kelly A. Concise encyclopedia of composite materials. – Pergamon Press, 1994. – 349 p.
77. Bjalobzheskij A.V., Cirilin M.S., Krasilov B.I. Vysokotemperaturnaja korrozija i zashhita sverhtugoplavkikh metallov [High-temperature corrosion and protection in excess of refractory metals]. – M.: Atomizdat, 1977. – 224 s. (In Russian)
78. Samsonov G.V., Jepik A.P. Tugoplavkie pokrytija [Refractory coatings]. – M.: Metallurgija, 1973. – 400 p. (In Russian)
79. Zmij V.I., Ruden'kij S.G. Reakcionno-aktivirovannaja diffuzija i vakuumnye pokrytija [The reactive activated diffusion and vacuum coating]. – Har'kov: NNC HFTI, 2010. – 158 p. (In Russian)
80. Patent 2178958 Russian Federation, MPK7 H05B3/10, C04B35/56. Zharostojkij material [Heat-resistant material]/ Gnesin B.A.; Gurzhiyanc P.A.; zajavitel' i patentoobladatel' Institut fiziki tverdogo tela RAN [The applicant and the patentee Institute of Solid State Physics] [Russian Federation, MPK7 H05B3 / 10, C04B35 / 56. heat-resistant material]. – No. 2000103649/09; zajavl. 17.02.00; opubl. 27.01.02, Bjul. No. 3. (In Russian)
81. Nechiporenko E.P., Lytovchenko S.V., Chishkala V.A. O probleme nagrevatelej dlja jelektropechej [On the problem of electric heaters]. – Sb. nauchnyh trudov NIOgneuporov. – Har'kov: Karavella, 2000. – No. 100. – P. 49-55. (In Russian)
82. Hongming Zhou, Jian Li, Danqing Yi. Microstructures and Mechanical Properties of Hot-Pressed MoSi₂-Matrix Composites Reinforced with SiC and Si₃N₄ Particles – ISRN Materials Science. – 2012. – No. 1. – ID 180750. – 8 p.
83. Weaver J.H. Moruzzi V.L., Schmidt F.A. Experimental and Theoretical Band Structure Studies of Refractory Metal Silicides – Physical Review B. – 1981. – Vol. 23. – P. 2916-2922.
84. Chandra T., Tsuzaki K., Militzer M., Ravindran C. Manufacturing and Oxidation Behavior of Silicide-Based Nanocomposite Coatings on Refractory Metals by Displacement Reaction – Materials Science Forum. – 2007. – Vol. 539 - 543. – P. 135-140.
85. Sivakova E.V., Stroev A.S., Lashko N.F. Mehanizm zashchitnogo dejstvija silicidnyh pokrytij na molibdene – Vysokotemperaturnye pokrytija [The mechanism of the protective effect of molybdenum silicide coverages on]. – M.-L.: Nauka, 1967. – P. 116–120. (In Russian)
86. Cirilin M.S., Vasil'ev A.N., Bjalobzheskij A.V. Zharostojkost' silicidnogo pokrytija na splave Mo-47 % Re [Heat resistance silicide coating on an alloy of Mo-47% Re] // Zashhita metallov. – 1979. – No. 5. – P. 602–605. (In Russian)
87. Bjalobzheskij A.V., Krasilov B.I., Cirilin M.S. Modificirovannye diffuzionnye silicidnye pokrytija dlja zashhity molibdena ot okislenija – Zashhitnye pokrytija na metallah [Modified silicide diffusion coating for protection against oxidation of molybdenum]. – K.: Nauk. dumka, 1973. – Vyp. 7. – S. 90–93. (In Russian)
88. Krasilov B.I., Bjalobzheskij A.V., Cirilin M.S. Formirovanie i vysokotemperaturnoe okislenie pokrytija tipa Mo-Si-B [Formation and high temperature oxidation coating such as Mo-Si-B]. – Zashhitnye pokrytija na metallah. – K.: Nauk. dumka, 1975. – Vyp. 9. – S. 130–133. (In Russian)
89. Borisov V.G., Shherbakov Je.D., Krumina N.K. Diffuzionnye Si-Cr-Fe-pokrytija na molibdene [Diffusion Si-Cr-Fe-coating

- on molybdenum]. – Metallurgija. – Minsk: Nauka i tehnika, 1976. – Vyp. 8. – P. 53–55. (In Russian)
90. Schlichting J. Einfluß von Germanium auf das Oxidationsverhalten von Molybdendisilid – Planseeber. Pulvermet. – 1979. – No. 3. – P. 148–153.
 91. Burykina A.L., Dzjadykevich Yu.V., Jepik A.P., Sosnovskij L.A. Primenenie boridnyh pokrytij v kachestve diffuzionnyh bar'erov dlja tugoplavkih metallov [The use of boride coatings as barriers to diffusion of refractory metal]. – Neorganicheskie i organosilikatnye pokrytija. – L.: Nauka, 1975. – P. 195–203. (In Russian)
 92. Dzjadykevich Yu.V. Strukturoobrazovanie pri vysokotemperaturnom okislenii borosilicidnogo pokrytija [Pattern formation in high-temperature oxidation coating borosilicide] // Fizika i himija obrab. materialov. – 1984. – No. 5. – P. 61–64. (In Russian)
 93. Patent 89923 Ukraine, MPK S23S14/06, S23S14/08, S23S14/14, V23V27/14. Rizal'nyj instrument z trysharovym pokryttjam [Cutting tools with a three-layer coating] / Azarenkov M.O., Beresnev V.M., Klymenko S.A., Kopejkina M.Yu., Lytovchenko S.V., Pogrebnyak O.D., Grycenko V.I., Malikov L.V., Turbin P.V., Farenok V.I. ; zajavnyk i vlasnyk Harkivs'kyj nacional'nyj universytet imeni V.N. Karazina [The applicant and owner of Kharkiv National University VN Karazin]. – No. a 2009 03770 ; zajavl. 17.04.2009 ; opubl. 10.03. 2010, Bjul. No. 5. (In Ukrainian).
 94. Dzjadykevich Yu.V. Povyshenie zharostojkosti tugoplavkih metallov [Increased heat resistance of refractory metals]. – Neorgan. mater. – 1994. – Vol. 30. – No. 11. – P. 1405–1408. (In Russian)
 95. Lahtin Ju.M., Arzamasov B.N. Himiko-termicheskaia obrabotka metallov [Chemical heat treatment of metals]. – Ju. M.Lahtin, – M.: Metallurgija, 1985. – 424 s. (In Russian)
 96. Ivanov V.E., Nechiporenko E.P., Zmij V.I. Izuchenie reakcionnoj diffuzii v sisteme molibden – kremnij [The study of reaction diffusion in the system molybdenum - silicon]. – Fizika metallov i metallovedenie, 1965. – Vyp. 1. – P. 94 - 99. (In Russian)
 97. Zmij V.S., Serjugina A.S. Kinetika i mehanizm reakcionnoj diffuzii v sistemah s maloj oblast'ju gomogenosti – Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy [The kinetics and mechanism of reaction diffusion in a small region of a homogeneous system]. – 1976. – Vol.12, No. 2. – P. 238 - 242. (In Russian)
 98. Azarenkov N.A., Sobol' O.V., Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Lytovchenko S.V. Materialovedenie neravnovesnogo sostojanija modifitsirovannoj poverhnosti: monografiya [Material non-equilibrium state of the modified surface: monograph]. – Sumy : Sumskoj gosudarstvennoj universitet, 2012. – 683 p. (In Russian)
 99. Shirinjan A.S. Reakcionnaja diffuzija v binarnoj tverdogfaznoj nanosisteme – Fizika tverdogo tela. – 2010. - Vol. 52. - Vyp. 6. - S. 1191-1198.
 100. Mehrer H., Schaefer H.E., Belova I.V., Murch G.E. Molybdenum Disilicide - Diffusion, Defects, Diffusion Correlation, and Creep – Defect and Diffusion Forum. – 2012. – Vol. 322. – P. 107-128.
 101. Zmij V.I. Nekotorye voprosy reakcionnoj diffuzii v binarnyh mnogofaznyh sistemah [Some questions of reaction diffusion in binary systems, multiphase] // Metallofizika i novejsie tehnologii. – 1996. - Vol. 18. - No. 1. - S. 53 - 61. (In Russian)
 102. Petrovic J.J. MoSi₂-Based High-Temperature Structural – MRS Bulletin. – 1993. – Vol. XVIII. - No. 7. - P. 35-40.
 103. Yao Z., Stiglich J., Sudarshan T.S. Molybdenum silicide based materials and their properties – Journal of Materials Engineering and Performance. – 1999. – Vol.8. – Is. 3. – P. 291-304.
 104. Klemm H., Tangermann K., Schubert C., Hermel W. Influence of Molybdenum Silicide Additions on High-Temperature Oxidation Resistance of Silicon Nitride Materials – Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – Vol. 79. – P. 2429-2435.
 105. Tortorici P.C., Dayananda M.A. Growth of silicides and interdiffusion in the Mo-Si system – Metallurgical and Materials Transactions A. - 1999. – Vol. 30. – Is. 3. – P. 545-550.
 106. Bartlett R.W., Gage P.R., Larssen P.A. Growth Kinetics of Intermediate Silicides in the MoSi₂/Mo and WSi₂/W Systems – Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1964. – Vol. 230. – P. 1528-1535.
 107. Murasheva V.V., Shchetanov B.V., Sevost'janov N.V., Efimochkin I.Yu. Vysokotemperaturnye Mo-Si kompozicionnye materialy (Obzor) [High Mo-Si composite materials (Review)] //– Mezhotraslevoj nauchno-tehnicheskij zhurnal «Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov». – 2014. - No. 2. – P. 24 – 35. (In Russian)
 108. Zmij V.I., Ruden'kij S.G. Osobennosti vakuumnogo aktivirovannogo diffuzionnogo nasyshhenija metallov: termodinamika, mehanizm i kinetika [Features vacuum activated metal diffusion saturation: thermodynamics, kinetics and mechanism Features vacuum activated metal diffusion saturation: thermodynamics, kinetics and mechanism] – Metallofizika i novejsie tehnologii. - 1998. – Vol. 20. - No. 10. – P. 69 – 75. (In Russian)
 109. Lytovchenko S.V. Vlijanie himiko-termicheskoj obrabotki na strukturu, fazovyj sostav i svojstva silicidnyh pokrytij na tugoplavkih metallah: dis. ... kand. tehn. Nauk [Influence of chemical and thermal processing on the structure, phase composition and properties of silicide coatings on refractory metals: The PhD thesis]: 05.17.11 – Har'kov, 1991. – 194 p. (In Russian)
 110. Yoon Jin-Kook, Lee Kyung-Hwan, Kim Gyeong-Ho. Growth Kinetics of MoSi₂ Coating Formed by a Pack Siliconizing Process – Journal of Electrochemical Society. – 2004. – Vol. 151. - No. 6. – P. B309-B318.
 111. Lytovchenko S.V., Chishkala V.A., Maslova T.S. Povyshenie stabil'nosti mnogofaznyh silicidnyh pokrytij na molibdene [Increasing the stability of multiphase coatings on molybdenum silicide] // Vestnik nacional'nogo tehnich. universiteta «HPI», tem. vypusk «Himija, himicheskaja tehnologija i jekologija». – 2005. - No. 52. - P. 94-98. (In Russian)
 112. Fitzer E., Matthias K., Wild K. Oxidationskinetik von NbSi₂ und MoSi₂ bei hohen Temperaturen – Angewandte Chemie. – 1969. – Vol. 81. - Is. 22. – P. 932–933.
 113. Ivanov V.E., Nechiporenko E.P., Zmij V.I. Issledovanie kinetiki okislenija disilicida molibdena v intervale 1500 – 1800 °C [Kinetics of the oxidation of molybdenum disilicide in the range of 1500 - 1800° C] // Izvestija AN SSSR. : ser. : Neorganicheskie materialy. – 1965. - No.8. - S.1354-1357. (In Russian)
 114. Yaran Niu, Xiaoi Fei, Hongyan Wang. Microstructure Characteristics and Oxidation Behavior of Molybdenum Disilicide Coatings Prepared by Vacuum Plasma Spraying. – Journal of Thermal Spray Technology. – 2013. - Vol. 22. - Is. 2-3. - P. 96

- 103.
115. Chang Y.A. Oxidation of Molybdenum Disilicide. – Journal of Materials Science - 1969. - No. 4. - P. 641-643
 116. Yuntian T. Zhu., Shu Li, Darryl P. Kinetics and Products of Molybdenum Disilicide Powder Oxidation – J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 85. - No.2. - P. 507–509.
 117. Kurokawa Kazuya., Akira Yamauchi. Classification of Oxidation Behavior of Disilicides – Solid State Phenomena. – 2007. - Vol. 127. – P. 227-232.
 118. Magnéli A., Andersson G., Blomberg B., Kihlberg L. Identification of Molybdenum and Tungsten Oxides – Analytical Chemistry, 1952. – Vol. 24. – P. 1998–2000.
 119. Kyung-Hwan Lee, Jin-Kook Yoon, Gyeong-Ho Kim. Growth behavior and microstructure of oxide scale formed on MoSi₂ coating at 773 K – Journal of Materials Research. – 2004. – Vol. 19. – Iss. 10. – P. 3009-3018.
 120. Meschter P.J. Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide. – Metallurgical Transactions A. – 1992. – Vol. 23. – Iss. 6. - P. 1763-1772.
 121. Wirkus C.D., Wilder D.R. High-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide – Journal of the American Ceramic Society. – Vol. 49. – Is. 4. – P. 173–177.
 122. Westbrook J.H., Wood D.L. “PEST” degradation in beryllides, silicides, aluminides, and related compounds – Journal of Nuclear Materials. – 1964. – Vol. 12. – Iss. 2. – P. 208–215.
 123. Bartlett R.W., McCamont J.W., Gage P.R. Structure and Chemistry of Oxide Films Thermally Grown on Molybdenum Silicides – Journal of the American Ceramic Society. – 1965. – Vol. 48. – Iss. 11. – P. 551–558.
 124. Zhu Y.T., Stans M., Conzone S.D., Butt D.P. Thermal Oxidation Kinetics of MoSi₂-Based Powders – Journal of the American Ceramic Society. - 1999. – Vol. 82. - P. 2785 - 2790.
 125. Wakita A.S., Sigmon T.W., Gibbons J.F. Oxidation Kinetics of Laser Formed MoSi₂ on Polycrystalline Silicon – Journal of Applied Physics. – 1983. – Vol. 54. – P. 2711-2715.
 126. Mochizuki T., Kashiwagi M. Characterization of Thin Film Molybdenum Silicide Oxide – J. Electrochem. Soc.- 1980. – Vol. 127. - Iss. 5. - P. 1128-1135.
 127. Berkowitz-Mattuck J.B., Dils R.R. High Temperature Oxidation II. Molybdenum Silicides. – Journal of The Electrochemical Society. – 1965. – V. 112. – P. 583-589.
 128. Melsheimer S., Fietzek M., Kolarik V. Oxidation of the Intermetallic MoSi₂ and TiSi₂ – A Comparison – Oxidation of Metals. – 1997. – Vol. 47. – P. 139-203.
 129. Svechnikov V.N., Kocherzhinskij Yu.A., Jupko L.M. Diagramma sostojanija sistemy molibden - kremnij [Phase diagram of the system molybdenum - silicon] // Diagrammy sostojanija metallicheskih sistem. – M.: Nauka, 1971. – P.116 - 119. (In Russian)
 130. Nechiporenko E.P., Poltavcev N.S., Kapustin V.L., Kondratov Yu.T. Oblast' gomogenosti MoSi₂ [The homogeneity region MoSi₂] // Izv. AN SSSR. Neorg. mater. - 1973. – Vol. 9. - P. 1829-1830. (In Russian)
 131. Svechnikov B.H., Kocherzhinskij Ju.A., Jupko L.M. Svoystva silicidov perehodnyh metallov [Silicides properties of transition metals] // DAN USSR. - 1970. - No. 6. - P. 553. (In Russian)
 132. D.L.Rainey, O.C. Sheese. Recent Advances in Electric Furnace Design to Meet Stringent Requirements of Processes. – Industrial Heating. - May 1983. - P. 6-9.
 133. Zhukov L.L., Plemjannikova I.M., Mironova M.N. Splavy dlja nagrevatelej [Alloys for heaters]. – M.: Metallurgija : 1985. – 144 p. (In Russian)
 134. Karbidkremnievye nagrevateli dlja pechej soprotivlenija [Elektronnyj resurs] [Silicon carbide heaters for furnaces [electronic resource]] / HiTech Technical Ceramics - Informacionnyj resurs po kontrol'no-izmeritel'nyj priboram i avtomatike – Elektron. dannye // Rezhim dostupa: <http://www.hitech-ceramics.com/silicon-carbide.html> (In Russian)
 135. Fel'dman I.A., Gutman M.B., Rubin G.K. Raschet i konstruirovanie nagrevatelej elektropechej soprotivlenija [Calculation and design of electric resistance heaters]. – M. : Energija, 1966. – 104 p. (In Russian)
 136. Kislyj P.S., Badjan A.H., Kindysheva V.S. Vysokotemperaturnye nemetallicheskie nagrevateli [High temperature non-metallic heaters]. – Kiev : Naukova Dumka, 1981. – 160 p. (In Russian)
 137. Andrianov M.A., Balkevich V.L., Sotnikov V.E. Ispol'zovanie hromita lantana dlja izgotovlenija elektronagrevatelej [The use of lanthanum chromite for the manufacture of electric heaters] // Ogneupory. – 1980. - No. 11. – P. 42-46. (In Russian)
 138. A.s. 1156356 SSSR, MKI5 S 04 V 35/48. Jelektroprovodnyj keramicheskij material [Electrically conductive ceramic material] / Ju.S. Toropov, T.V. Chusovitina, G.S. Matvejchuk, S.Yu. Pliner, V.S. Popova (SSSR) – No. 3669419/33, zajavl. 05.12.1983, opubl. 23.08.1991, Bjull. 31. (In Russian)
 139. Patent 2178958 Rossijskaja Federacija, MPK7 H05B3/10, C04B35/56. Zharostojkij material [heat-resistant material] / Gnesin B.A.; Gurzhijanc P.A.; zajavitel' i patentoobladatel' Institut fiziki tverdogo tela RAN [the applicant and the patentee Institute of Solid State Physics]. – No. 2000103649/09; zajavl. 17.02.00; opubl. 27.01.02, Bjul. No. 3. (In Russian)
 140. Patent 2154122, Rossijskaja Federacija, MPK C22C29/02, C22C29/18, H05B3/14. Kompozicionnyj zharostojkij i zharo-prochnyj material [The composite heat-resistant and heat-resistant material] / Gnesin B.A.; Epel'baum B.M.; Gurzhijanc P.A.; zajavitel' i patentoobladatel' Institut fiziki tverdogo tela RAN [the applicant and the patentee Institute of Solid State Physics]. - No. 98113544/02; zajavl. 07.07.1998; opubl. 10.08.2000. (In Russian)
 141. Gnesin B.A., Gnesin I.B. Vozmozhnosti primenenija novyh kompozicionnyh materialov tipa «REFSIK» pri izgotovlenii termopenetratorov dlja prodelyvanija otverstij [The possibilities of application of new composite materials such as "REFSIK" in the manufacture of termopenetratorov for making holes] / Materialy mezhdunarodnogo foruma «Innovacionnye tehnologii i sistemy»: — Minsk: GU «BelISA», 2006. — 156 p. (In Russian)
 142. A.s. 1148129 SSSR, MKI4 N 05 V 3/10. Jelektroagrevatel'nyj jelement [Electric heating element] / E.P. Nechiporenko, A.P. Petrichenko, Yu.B. Pavlenko, V.A. Chishkala (SSSR) – No. 3559508/24-07, zajavl. 23.12.1982, opubl. 30.03.1985, Bjull. 12. (In Russian)