

УДК 621.793.184

ПОВЫШЕНИЕ ЖАРСТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЛОПАТОК ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

*С. Г. РУДЕНЬКИЙ, Е. В. ТИМОФЕЕВА, А. В. КУНЧЕНКО, А. А. КОРНЕЕВ,
М. А. БОРТНИЦКАЯ, В. В. КУНЧЕНКО, Ю. В. КУНЧЕНКО, Т. П. РЫЖОВА*

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"

Для создания лопаток газотурбинных двигателей нового поколения из материала на основе сплавов систем Nb–Si исследован поверхностный слой на ниобии из его силицидов, в который дополнительно введен титан. Установлено, что жаростойкость таких образцов не зависит от метода формирования поверхностного слоя, а только от толщины. С добавлением титана их жаростойкость при 1350°C увеличивается и зависит от его содержания. Выполнен термодинамический анализ возможности одновременного насыщения поверхности ниобия титаном и бором при воздействии паров активатора NaCl.

Ключевые слова: *вакуумное активированное диффузионное насыщение, комплексные жаростойкие покрытия.*

Введение. В настоящее время лопатки газотурбинных двигателей (ГТД) из сплавов на основе композитов системы Nb–Si разрабатывают в США, Германии, ряде европейских стран, Китае и Японии [1–5]. Используя такие композиты, можно повысить рабочую температуру лопаток до 1350°C и уменьшить удельный расход топлива на 20%, так как их плотность (6,6...7,2 g/cm³) значительно меньше, нежели сплавов на основе Ni (9,2 g/cm³). В зависимости от содержания Si в матрице Nb можно изменять механические свойства и сопротивление окислению материала. Соединения сплавов системы Nb–Si имеют высокую температуру плавления, в частности, для NbSi₂ она равна 1930°C. Состав материала определяет соотношение компонентов, которые должны обеспечить их максимальные прочностные характеристики и жаростойкость [6, 7]. Поскольку сплавы системы Nb–Si обладают более высокими рабочими температурами, чем суперсплавы на основе Ni (температура эксплуатации ограничена 1200°C), их можно использовать для турбин нового поколения. Однако они окисляются при высокой температуре, что связано с образованием трещин.

Для улучшения работоспособности сплавы необходимо защитить от воздействия высокотемпературной газовой среды. Для этого на их поверхность методом вакуумно-активированного диффузионного насыщения наносили защитное покрытие. Титан – один из наиболее эффективных элементов для улучшения стойкости к окислению таких сплавов. В качестве активатора применяли NaCl [8], который при диффузионном насыщении не разлагается на элементы (Na и Cl), поэтому в реакционном объеме нет свободного хлора. В процессе массопереноса насыщающего вещества при химико-термической обработке образуются газообразные хлориды, которые, взаимодействуя с поверхностью обрабатываемого изделия, способствуют формированию диффузионного слоя. В целом так можно получать равномерные покрытия на изделиях сложной конфигурации в том числе, и на внутренних скрытых участках [9].

Контактная особа: Е. В. ТИМОФЕЕВА, e-mail: timofeeva@kipt.kharkov.ua

Другие методы (электронно-лучевой, ионно-плазменный, осаждение из газовой фазы) не обеспечивают покрытиям необходимых свойств. Наиболее часто используемые ионно-плазменные и газоциркуляционные методы имеют ряд недостатков. Газоциркуляционным очень сложно получить равномерное покрытие, особенно на внутренних поверхностях лопатки. Ионно-плазменный требует высоких затрат энергии и, кроме того, с его помощью невозможно нанести покрытие на внутренние части лопаток [10–12].

Методы исследований. Образцы с покрытием получили вакуумным активированным силицированием поверхности ниобия, а также титанированием с последующим силицированием. Покрытия наносили методом вакуумного активированного диффузионного насыщения [13, 14]. В контейнер загружали образцы Nb (пруток \varnothing 2 mm, пластины толщиной 1 mm, шириной 15 mm, высотой 10 mm), в качестве насыщающей смеси использовали порошок Si, Ti с размером частиц 0,2...0,5 mm. Насыщали с использованием активатора, так и без него при температуре контейнера 1080...1300°C, давлении остаточных газов в вакуумной камере $5 \cdot 10^{-2}$ Pa, температуре активатора (хлористый натрий) 800...805°C. Расход активатора 1...5 g/h.

Структуру поверхности образцов изучали на оптическом микроскопе ММО 1600, а для исследования фазового состава и структуры использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Элементный состав поверхности определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа с помощью вакуумного сканирующего спектрометра СПРУТ-ВМ. Образцы на жаростойкость испытывали, отжигая в воздушной среде при 1350°C. Их коррозионную стойкость оценивали качественно по внешнему виду и количественно – по изменению массы после 5 h отжига с последующим охлаждением (цикл). Для этого образцы с покрытием взвешивали с погрешностью 10^{-5} g и, сравнивая с исходной массой, определяли изменение толщины покрытия (потерю массы на единицу поверхности).

Результаты и их обсуждение. Структура и содержание фаз покрытий зависят от метода и параметров их нанесения. Поэтому на образцах из ниобия формировали диффузионный слой из его силицидов без активатора и с активатором NaCl. Насыщали поверхность кремнием без активатора, чтобы получить защитное покрытие на образцах, содержащих легирующие добавки, например, титан, которые взаимодействуют с парами хлористого натрия, изменяя состав поверхностного слоя. С повышением температуры насыщения поверхности ниобия кремнием скорость образования диффузионного слоя возрастает, что согласуется с известными результатами [15]. На рис. 1 приведены микрофотографии поперечного сечения образцов с покрытием после силицирования при 1300°C без активатора.

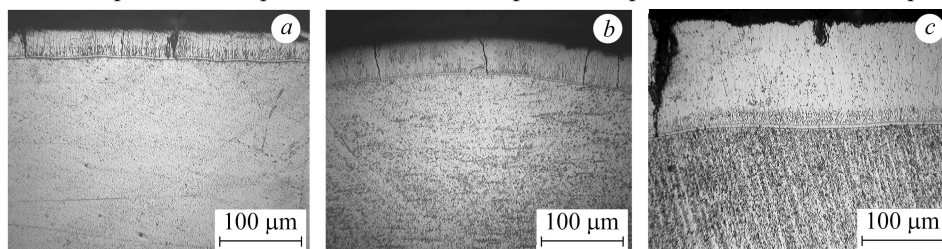


Рис. 1. Микрофотографии поперечного сечения образцов из Nb после силицирования при 6 h (a); 12 (b) и 30 h (c).

Fig. 1. Cross-sectional microphotographs of Nb samples after siliconizing for 6 h (a); 12 (b) and 30 h (c).

Толщина диффузионного слоя после силицирования в течение 6 h составляет 39 μm , после насыщения 12 h равна 47 μm . С увеличением времени выдержки

она возрастает, в частности в течение 18; 24 и 30 h составляет 63; 106 и 133 μm соответственно. Металлографическим анализом также выявили четкую двухслойную структуру покрытия. Толщина тонкого внутреннего слоя $\sim 2 \mu\text{m}$ при выдержке до 18 h и $3 \mu\text{m}$ – после выдержки 18...30 h. Толщина внешнего слоя увеличивается значительно быстрее. РФА анализом на поверхности образцов зафиксировали Si, Nb, а рентгенографическим в покрытии выявили соединения NbSi_2 , Nb_5Si_3 (табл. 1), что соответствует данным, приведенным ранее [16]. Содержание фаз NbSi_2 , Nb_5Si_3 последовательно растет. Покрытие образуется в основном вследствие встречной диффузии Si в твердую матрицу Nb.

Таблица 1. Содержание элементов и фазовый состав поверхности образцов после силицирования

Время насыщения, h	Содержание элементов, mass%		Состав поверхности
	Si	Nb	
12	24,63	75,37	$\text{NbSi}_{1,08}$
24	22,3	77,7	$\text{NbSi}_{0,95}$
30	22,8	77,2	$\text{NbSi}_{0,98}$

Трещины в диффузионном слое возникают из-за увеличения объема при силицировании ниобия. При небольшом радиусе кривизны ($r = 1 \text{ mm}$) поверхности ниобия и достаточно толстом ($> 200 \mu\text{m}$) слое силицида под воздействием напряжений образуются трещины.

Образцы на жаростойкость испытывали также на воздухе при 1350°C . При нагревании, начиная с 200°C , ниобий заметно окисляется. С повышением температуры окисление резко усиливается. После 12 h силицирования без активатора образцы выдерживают два цикла (10 h). На их поверхности после силицирования 24; 30 h сначала образуется защитное покрытие, а при дальнейшем окислении начинают разрушаться. В целом образцы выдерживают 4–5 циклов. В течение первого (5 h) формируется защитное покрытие из SiO_2 . Так как сродство к кислороду у кремния и ниобия практически одинаково, со временем кристаллы Nb_2O_5 разрушают сплошную пленку SiO_2 . Резкое возрастание скорости окисления ниобия при 1000°C и выше связано не только с увеличением скорости диффузии кислорода, но и с качественными изменениями в структуре окисной пленки. При $1000\text{...}1100^\circ\text{C}$ низкотемпературная модификация оксида $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ переходит в высокотемпературную $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$, что сопровождается значительным увеличением объема (в 2,7 раза), а следовательно, возникновением внутренних напряжений, локальных разрушений пленки и ее отслаивания [17], вызывающих резкое повышение окисления ниобия. Для сравнения кинетики окисления силицировали образцы ниобия с помощью активатора. Жаростойкость таких покрытий (рис. 2) не зависит от метода формирования, а лишь от толщины покрытия. Оптимальное время силицирования 24 h.

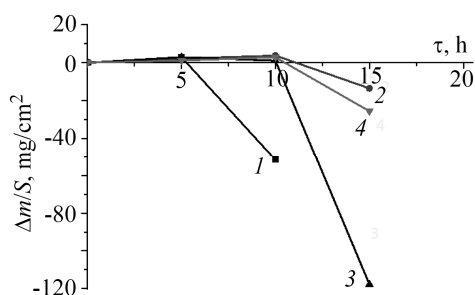


Рис. 2. Зависимость относительного изменения массы образцов Nb, силицированных без активатора NaCl при 1300°C в течение 12; 24 и 30 h (кривые 1–3) и 6 h с активатором (кривая 4).

Fig. 2. Weight change versus time of Nb samples of siliconizing without NaCl activator at 1300°C for 12; 24 and 30 h (curves 1–3) and 6 h with an activator (curve 4).

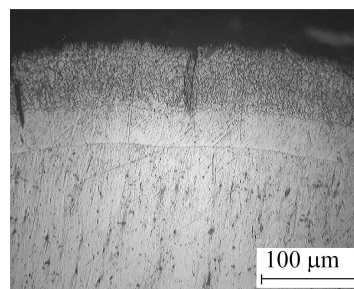
Полученные результаты все еще недостаточны для применения таких материалов в промышленных целях. Улучшить их характеристики можно легированием элементами, в частности Ti, повышающим тугоплавкость [18]. Установили, что оптимальная температура титанирования 1080°C а время насыщения влияет на содержание титана на поверхности образцов (табл. 2). После титанирования с последующим силицированием (рис. 3) покрытие имеет толщину порядка 120 μm и четко двухслойную структуру.

Таблица 2. Содержание элементов на поверхности образцов после титанирования при 1080°C и последующего силицирования при 1300°C

Время насыщения Ti, h	Время насыщения Si, h	Содержание элементов, mass%			Состав поверхности
		Ti	Nb	Si	
0.5	24	34,9	39,5	25,5	NbTi _{1,66} Si _{2,09}
1	24	35,2	37,9	26,9	NbTi _{1,84} Si _{2,42}
2,5	24	36,4	36,9	26,7	NbTi _{1,92} Si _{2,4}
4	24	45,6	25,2	29,0	NbTi _{3,5} Si _{3,8}
6	24	37,4	34,3	28,2	NbTi _{2,12} Si _{2,73}
8	24	45,9	26,2	27,7	NbTi _{3,39} Si _{3,49}

Рис. 3. Микрофотография поперечного сечения образцов из Nb после титанирования с последующим силицированием.

Fig. 3. Cross-sectional microphotograph of Nb samples after titanium saturation followed by siliconizing.



Выявили (рис. 4), что после нанесения титана с последующим силицированием жаростойкость при 1350°C увеличивается незначительно. С ростом содержания титана на поверхности образцов, полученных методом вакуумного активированного насыщения, снижается, вероятно, из-за повышения содержания низших силицидов Ti, обладающих худшей, чем TiSi₂, жаропрочностью, [18]. Поэтому поверхность необходимо насыщать другими элементами, в частности Cr, Hf, а также В и Al.

Рис. 4. Зависимость удельного веса образцов от времени после коррозионных испытаниях на воздухе при 1350°C: силицированных 24 h при 1300°C, предварительно титанированных 0,5 h при 1080°C (кривая 1); 1 (кривая 2); 2,5 (кривая 3); 4 (кривая 4); 6 (кривая 5) и 8 h (кривая 6).

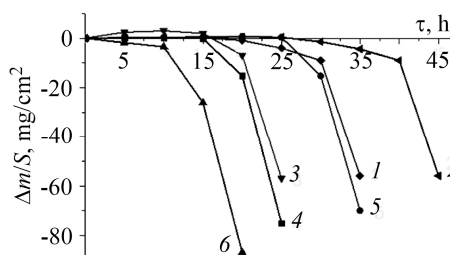


Fig. 4. Specific weight change versus time of specimens oxidized in air at 1350°C: siliconizing for 24 h at 1300°C, previously titanium saturated for 0.5 h at 1080°C (curve 1); 1 (curve 2); 2.5 (curve 3); 4 (curve 4); 6 (curve 5) and 8 h (curve 6).

После длительного циклического отжига в покрытии (рис. 5) из-за наличия трещин развивается коррозия (рис. 6). Рентгенографическим анализом обнаружи-

ли в образцах после отжига 1350°C на воздухе фазы Nb₅Si₃, NbTi₄, Ti₅Si₃, TiSi, NbO₂, SiO₂, TiO₂, Ti₃O₂.

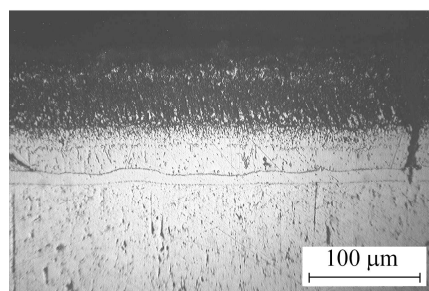


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Микрофотография поперечного сечения образца после отжига 20 h.

Fig. 5. Cross-sectional microphotograph after annealing 20 h.



Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Вид покрытия после окисления.

Fig. 6. Coating after oxidation.

Чтобы создать жаростойкий поверхностный слой на образцах из силицированного ниобия, следует выяснить возможность одновременного введения титана и бора методом вакуумного активированного диффузионного насыщения. Вследствие взаимодействия такого слоя с окислительной средой при высоких температурах должна образоваться защитная пленка из окислов кремния, ниобия, окиси титана и окиси бора. Для определения возможности насыщения поверхности силицированного ниобия одновременно титаном и бором выполнили термодинамические расчеты. В табл. 3 представлены результаты термодинамического анализа возможных химических реакций между активатором, газоподобным хлористым натрием и TiB₂ при 1070...1325°C, из которых следует, что с повышением температуры вероятность их протекания увеличивается. Степень превращения реакции – это доля исходных веществ, прореагировавших в соответствии с уравнением химической реакции. Эта величина является функцией температуры и давления.

Таблица 3. Степень превращения реакции при 1070°C

Химические реакции	Степень превращения реакции при давлении P (Па)			
	133,3	13,33	1,333	0,133
$\text{NaCl}(\text{г}) + \text{TiB}_2(\text{т}) = \text{TiCl}(\text{г}) + 2\text{B}(\text{т}) + \text{Na}(\text{г})$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$8,5 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$
$\text{NaCl}(\text{г}) + 1/2 \text{TiB}_2(\text{т}) = 1/2 \text{TiCl}_2(\text{г}) + \text{B}(\text{т}) + \text{Na}(\text{г})$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$\text{NaCl}(\text{г}) + 1/3 \text{TiB}_2(\text{т}) = 1/3 \text{TiCl}_3(\text{г}) + 2/3 \text{B}(\text{т}) + \text{Na}(\text{г})$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$\text{NaCl}(\text{г}) + 1/4 \text{TiB}_2(\text{т}) = 1/4 \text{TiCl}_4(\text{г}) + 1/2 \text{B}(\text{т}) + \text{Na}(\text{г})$	$6,0 \cdot 10^{-24}$	$7,0 \cdot 10^{-23}$	$7,0 \cdot 10^{-22}$	$7,0 \cdot 10^{-21}$
$\text{NaCl}(\text{г}) + 1/2 \text{TiB}_2(\text{т}) = \text{BCl}(\text{г}) + 1/2 \text{Ti}(\text{т}) + \text{Na}(\text{г})$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$\text{NaCl}(\text{г}) + 1/4 \text{TiB}_2(\text{т}) = 1/2 \text{BCl}_2(\text{г}) + 1/4 \text{Ti}(\text{т}) + \text{Na}(\text{г})$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
$\text{NaCl}(\text{г}) + 1/6 \text{TiB}_2(\text{т}) = 1/3 \text{BCl}_3(\text{г}) + 1/6 \text{Ti}(\text{т}) + \text{Na}(\text{г})$	$1,7 \cdot 10^{-18}$	$1,8 \cdot 10^{-17}$	$1,7 \cdot 10^{-16}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$

Примечание: г – газ; т – твердое тело.

Как видно, газовая среда при вакуумном активированном диффузионном насыщении будет преимущественно содержать хлориды титана и бора. Наибольший вклад в перенос насыщающих элементов будут вносить соединения, $TiCl_2$, $TiCl_3$, BCl_2 . Теоретические расчеты выхода реакции приведены в табл. 4.

Таблица 4. Содержание паров газовой среды при 1070°C

Компоненты	Количество вещества в газовой смеси (mol) при давлении P (Pa)			
	133,3	13,33	1,333	0,133
$TiCl$	$\approx 10^{-10}$	$8,57 \cdot 10^{-9}$	$2,71 \cdot 10^{-8}$	$8,569 \cdot 10^{-8}$
$TiCl_2$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$3,582 \cdot 10^{-6}$	$7,717 \cdot 10^{-6}$	$1,662 \cdot 10^{-5}$
$TiCl_3$	$2,217 \cdot 10^{-5}$	$3,945 \cdot 10^{-5}$	$7,014 \cdot 10^{-5}$	$1,247 \cdot 10^{-4}$
$TiCl_4$	$2,297 \cdot 10^{-5}$	$3,636 \cdot 10^{-5}$	$5,762 \cdot 10^{-5}$	$9,13 \cdot 10^{-5}$
BCl	$4,695 \cdot 10^{-8}$	$1,484 \cdot 10^{-7}$	$4,693 \cdot 10^{-7}$	$1,484 \cdot 10^{-6}$
BCl_2	$2,339 \cdot 10^{-6}$	$5,048 \cdot 10^{-6}$	$1,087 \cdot 10^{-5}$	$2,341 \cdot 10^{-5}$
BCl_3	$3,594 \cdot 10^{-5}$	$6,439 \cdot 10^{-5}$	$1,145 \cdot 10^{-4}$	$2,036 \cdot 10^{-4}$
Na	$8,512 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$2,613 \cdot 10^{-4}$	$4,612 \cdot 10^{-4}$
NaCl	0,999915	0,999851	0,999739	0,999539

ВЫВОДЫ

Исследованы покрытия, полученные методом вакуумного активированного диффузионного насыщения из силицидов ниобия, на образцах из этого металла и влияние параметров процесса на их высокотемпературное окисление. Выявлено, что после окисления при 1350°C покрытие на ниобии, сформированное после силицирования 12 h без активатора, выдерживает два цикла 10 h. При силицировании ниобия 24 и 30 h в течение двух циклов образуется защитное покрытие, которое при дальнейшем окислении начинает разрушаться. В целом образцы выдерживают 4–5 циклов. При использовании активатора жаростойкость покрытия увеличивается незначительно. Титанирование ниобия с последующим силицированием улучшает коррозионную стойкость образцов при 1350°C, но при этом жаростойкость зависит от содержания титана в составе покрытия. Термодинамический анализ свидетельствует, что защитный слой на ниобии можно сформировать одновременным насыщением обрабатываемой поверхности титаном и бором методом вакуумного диффузионного насыщения при использовании в качестве источника этих элементов соединения TiB_2 . При последующем силицировании такой поверхности образуется защитный слой, состоящий из силицидов ниобия, титана, которые легированы бором. Такие покрытия защищают поверхность при 1350°C при воздействии окислительной среды.

РЕЗЮМЕ. Для створення лопаток газотурбінних двигунів нового покоління з матеріалу на основі систем Nb–Si досліджено поверхневий шар на ніобії з його силіцидів, в який додатково введено титан. Встановлено, що жаротривкість зразків з ніобію з шаром його силіцидів не залежить від методу формування поверхневого шару, а від його товщини. З додаванням титану жаротривкість при 1350°C поліпшується, при цьому залежить від вмісту титану на поверхні зразків. Виконано термодинамічний аналіз насичення поверхні ніобію одночасно титаном і бором та з'єднанням сполук TiB_2 у присутності активатора.

Ключові слова: вакуумне активоване дифузійне насичення, комплексні жаротривкі покриття.

SUMMARY. To create gas-turbine engine blades of new generation of the Nb–Si-based material the surface layer on niobium from its silicides in which titanium elements are additio-

nally introduced are investigated. It is established that heat-resistance of samples made of niobium with a layer of its silicides does not depend on the method of formation of the surface layer, but is determined by its thickness. The addition of titanium increases the heat resistance at 1350°C and the dependence of the heat resistance on the percentage of titanium on the surface of the samples is observed. A thermodynamic analysis was performed of the possibility of saturating the niobium surface simultaneously with titanium and boron from the TiB₂ compound under the conditions of the activator presence.

Keywords: *vacuum activated diffusion saturation, complex, heat resistant coatings.*

1. *Drawin S. and Justin J. F. Advanced Lightweight Silicide and Nitride Based Materials for Turbo-Engine Applications // AerospaceLab. – 2011. – P. 1–13. Submitted on 10 Aug 2015.*
2. *Современные исследования в области технологий выплавки и направленной кристаллизации, обеспечивающие формирование естественно-композиционной структуры в высокожаропрочных сплавах на основе ниобий-кремния для деталей горячего тракта ГТД / Ю. А. Бондаренко, А. Б. Ечин, В. А. Сурова, М. Ю. Колодяжный, А. Р. Нарский // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2015. – № 4. – 1 с.*
3. *Microstructure evolution and mechanical properties of Nb–Si based alloy processed by electromagnetic cold crucible directional solidification / Y. Yan, H. Ding, Y. Kang, and J. Song // Materials and Design. – 2014. – 55. – P. 450–455.*
4. *Improvement in the oxidation resistance of Nb–Ti–Si–Cr–Al–Hf alloys containing alloyed Ge and B / L. Su, L. Jia, J. Weng, Z. Hong, C. Zhou, and H. Zhang // Corr. Sci. – 2014. – 88. – P. 460–465.*
5. *Experimental evaluation of the Nb–Si–Ti system from as-cast alloys / J. C. J. Gigolotti, G. C. Coelho, C. A. Nunes, P. A. Suzuki, and J. Joubert // Intermetallics. – 2017. – 82. – P. 76–92.*
6. *Светлов И. Л. Высокотемпературные Nb–Si композиты // Материаловедение. – 2010. – № 9. – С. 29–38.*
7. *Светлов И. Л. Высокотемпературные Nb–Si композиты (окончание) // Материаловедение. – 2010. – № 10. – С. 18–27.*
8. *Змий В. И., Руденький С. Г. Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия. – Харьков: Изд-во ННЦ “Харьковск. физ.-техн. ин-т”, 2010.*
9. *Комплексные жаростойкие покрытия для лопаток ГТД / В. И. Змий, С. Г. Руденький, Е. В. Тимофеева, А. А. Корнеев, В. В. Кунченко, Ю. В. Кунченко, Т. П. Рыжова, М. Ю. Бредихин // Порошковая металлургия. – 2015. – № 7/8. – С. 151–156.*
10. *Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технология, покрытия. – М.: Нац. иссл. технол. ун-т “МИСиС”, 2001. – 632 с.*
11. *Коломыцев П. Г., Самойленко В. И. Комбинированные покрытия для лопаток турбин высокотемпературных газотурбинных двигателей // Металловедение и терм. обработка металлов. – 2006. – № 12. – С. 28–31.*
12. *Разработка ионно-плазменных жаростойких металлических слоев теплозащитных покрытий для охлаждаемых рабочих лопаток турбин / С. А. Будиновский, С. А. Мубояджан, А. Я. Гаямов, П. В. Матвеев // Металловедение и терм. обработка металлов. – 2013. – № 1. – С. 16–21.*
13. *Патент України № 98074, C23C 8/00, C23C 12/00. Спосіб дифузійного насичення поверхонь виробів / В. І. Змій, Г. М. Картмазов, С. Г. Руденький. – Опубл. 10.04.2012; Бюл. № 7.*
14. *Патент України № 98087, МПК C23C 12/00, 23C 8/00, Пристрій для дифузійного насичення поверхонь виробів у вакуумі / В. І. Змій, Г. М. Картмазов, С. Г. Руденький. – Опубл. 10.04.2012; Бюл. № 7.*
15. *Prasad S. and Paul A. Growth mechanism of phases by interdiffusion and diffusion of species in the niobium–silicon system // Acta Mater. – 2011. – 59. – P. 1577–1585.*
16. *Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. Справ. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.*
17. *Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.*
18. *Мрочек Ж. А., Эйзнер Б. А., Марков Г. В. Основы технологии формирования многокомпонентных вакуумных электродуговых покрытий. – М.: Наука и техника, 1991. – 96 с.*

Получено 14.09.2018