



## АНОТАЦІЯ

Розглянуто основні методи створення силіцидних матеріалів та сфери їхнього застосування. Основну увагу приділено захисним функціональним силіцидним покриттям на молібдені. Стисло описано рівноважну діаграму стану кремній – молібден.

Описано низку технологій формування силіцидних покриттів різного фазового складу та різної архітектури.

Наведено зображення та описано особливості мікроструктурної будови різних силіцидних покриттів як однофазних, так і багатофазних. Зафіксовано та продемонстровано подібності та розбіжності у структурі покриттів на основі різних силіцидів (дисиліциду, проміжного силіциду).

Визначено деякі закономірності впливу технологічних чинників процесів формування покриттів на їхній структурно-фазовий стан.

## ABSTRACT

The main methods of creating silicide materials and their areas of application are considered. The main attention is paid to protective functional silicide coatings on molybdenum. The equilibrium state diagram of silicon - molybdenum is briefly described.

A number of technologies for the formation of silicide coatings with different phase compositions and different architectures are described.

The image and features of the microstructural structure of various silicide coatings, both single-phase and multiphase, are described. Similarities and differences in the structure of coatings based on different silicides (disilicide, intermediate silicide) were recorded and demonstrated.

Some regularities of the influence of technological factors of coating formation processes on their structural and phase state have been determined.

## Зміст

ВСТУП	5	
Розділ 1	ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	8
1.1	Відкриття та застосування силіцидів	8
1.2	Діаграма стану системи кремній - молібден	11
1.3	Стислий опис основних методів та способів формування силіцидів тугоплавких металів	14
1.4	Аналіз відомих даних з кінетики та термодинаміки формування силіцидів молібдену	17
Розділ 2	АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ ЩОДО СИЛІЦЮВАННЯ МОЛІБДЕНУ	21
2.1	Технологічні процеси формування силіцидних покриттів на молібдені	21
2.2	Аналіз мікроструктури силіцидних покриттів на молібдені	31
ВИСНОВКИ	40	
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	41	

## ВСТУП

Конструкційні та функціональні силіцидні матеріали є важливою альтернативою традиційним матеріалам – спеціальним сплавам, інтерметалідам, кераміці, які багато років традиційно використовують при високих (понад 1200 °С) температурах у повітрі, в окислювальних або інших агресивних середовищах.

Силіциди молібдену є матеріалами, які чи не найчастіше використовують серед інших матеріалів даного класу.

Зараз сферами застосування силіцидів тугоплавких металів є різні галузі науки та техніки, де вони використовуються як:

- конструкційні матеріали для отримання деталей, вузлів та інших елементів спеціального (в тому числі і воєнного призначення, наприклад, для ракетно-космічної техніки);
- матеріали матриць та арматури композиційних матеріалів;
- матеріали для створення захисних протикорозійних та високотемпературних покриттів;
- тонкоплівкових матеріалів для виготовлення елементів електронної бази приладів та пристроїв.

Можливі також різні поєднання перерахованих варіантів в одному об'єкті.

Ефективність роботи багатьох пристроїв, зокрема, термічного та високотемпературного обладнання, залежить від правильного зіставлення, з одного боку, комплексного руйнівного впливу на матеріал виробів навколишнього середовища під час експлуатації та, з іншого боку, функціональної стійкості та запасу працездатності, які закладені технологією виготовлення.

Є досить мало публікацій, де описаний зв'язок експлуатаційних характеристик виробів з покриттями та структурно-фазових показників, причому більшість таких робіт – це відносно успішні моделі прогнозування поведінки виробів розрахунковим шляхом [1, 2].

Ефективність нових розробок у сфері фізичного матеріалознавства суттєво залежить від своєчасного отримання та аналізу інформації про останні результати робіт у відповідних напрямках, від всебічного розуміння можливостей отримання матеріалів з необхідним комплексом властивостей, від знання потенційно можливих та перспективних сфер застосування тих чи інших матеріалів.

Найважливішим елементом роботи є адекватна оцінка інтелектуальних, фізичних та матеріальних витрат на розробку або удосконалення матеріалу, їх порівняння з рівнем отриманого ефекту як технічного, так і економічного або соціального спрямування.

Використання силіцидів замість традиційних металевих або металокерамічних матеріалів обумовлене низкою переваг, зокрема це висока жаростійкість, висока термостійкість, збереження належних механічних (твердості, пластичності) характеристик у широкому інтервалі температур, більшою електропровідністю (у порівнянні з керамікою, виготовленою порошковими технологіями), сумісністю технологічних процесів створення силіцидів та загального процесу виготовлення кінцевих виробів. Крім того, перевагами більшості силіцидів є висока температура плавлення, широкий діапазон питомих опорів, створення епітаксіальних шарів, які формують бар'єр Шотткі заданої величини, можливість вирощування оксидної плівки на поверхні силіциду.

Зазначу, що незважаючи на вагомі переваги силіцидів тугоплавких металів, багато моментів, які стосуються технологічних процедур їхнього отримання та застосування, і зараз залишаються нез'ясованими. Порівняння наявних у літературі даних з різних аспектів зародження, росту та експлуатації силіцидів свідчить про відсутність єдиного підходу при описі технологічних процесів, а, отже, досить часто порівнюють абсолютно різні об'єкти як за фазовим складом, так і за структурними характеристиками.

Вплив різних методів формування, хіміко-термічної обробки та деяких інших фізико-хімічних чинників на фазовий склад силіцидів вивчено досить

детально. Сформульовані можливі критерії вибору оптимального методу синтезу силіцидів, прийнятних режимів термообробки для отримання силіцидів бажаного фазового складу. Отримані результати можуть бути використані для розробки технологічного процесу створення силіцидів молібдену для різних завдань, у тому числі тонких плівок, товстих покриттів (яка одношарових, так і багатошарових) та композитів.

При розробці нових матеріалів необхідно правильно визначити та коректно реалізувати зв'язки у системі «склад – структура – властивості», де чи не найважливішу роль відіграє структура на всіх її ієрархічних рівнях – від макростану до нанорівня та атомної будови. Зрозуміло, що мікроструктура і, відповідно, методи її спостереження, вивчення, опису, аналізу та оцінки є дуже важливими.

Правильна оцінка функціональної залежності структури та складу від технології створення та обробки матеріалу є основою досягнення найкращих експлуатаційних характеристик матеріалів.

Аналіз наявних відомостей та даних свідчить, що описи структурно-фазового стану силіцидних об'єктів виконують за різними схемами, навіть елементарні дані кількісної є далеко не повними, дуже різними є описи конкретних технологічних умов, прийомів, обладнання для отримання тих чи інших силіцидних матеріалів.

**Метою роботи** було вивчення та опис металографічної структури силіцидів на прикладі силіцидних покриттів на молібдені, визначення окремих стереологічних характеристик силіцидних структур після різнофакторного хіміко-термічного та термічного впливу.

## 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Відкриття та застосування силіцидів

Дисиліциди низки тугоплавких металів, в тому числі молібдену, були вперше синтезовані у 1907 році [3]. Перше призначення - захист від корозії ковких металів. За минуле століття інтерес до цього матеріалу разів змінювався в залежності від розвитку науково-технічного прогресу. Наприкінці 40-х років ХХ століття були опубліковані перші роботи, присвячені спеціальному синтезу і дослідженню дисиліциду молібдену. Роботи з цього напрямку значно розширилися у 50-ті роки. Саме тоді було досягнуто головного промислового успіху – порошковими технологіями був створений високотемпературний матеріал на основі  $\text{MoSi}_2$  відомою шведською фірмою Kanthal [4].

Знову до силіцидів молібдену повернулися у 70-ті роки, саме тоді їх почали застосовувати як захисні покриття елементів газових турбін [5] і почався новий етап науково-технічної роботи – дослідження силіцидів при граничних температурах [6]. Приблизно у той самий час з'являються перші публікації, присвячені створенню композиційних матеріалів на основі дисиліциду молібдену, ці початкові роботи були продовжені і суттєво розвинуті у майбутньому [7]. Дослідження можливості використання силіцидів у ракетній та аерокосмічній галузі виконували фахівці провідних наукових підрозділів у цій галузі. У США, наприклад, роботи проводили у Los Alamos National Laboratory (LANL), Office of Naval Research, у наукових підрозділах компаній Pratt & Whitney, McDonnell-Douglas, General Electric Company.

На початку ХХІ століття виник черговий різкий сплеск публікацій, присвячених силіцидним матеріалам. Це багато в чому пов'язано з розширенням сфер застосування цих матеріалів, а також з новими

технологічними можливостями як дослідницької апаратури, так і установок з синтезу і модифікуванню матеріалів [8-10].

Дещо відокремленою сферою використання силіцидів є їхнє застосування у технології виготовлення напівпровідникових приладів, елементів електроніки та інтегральних схем. Поряд з широким застосуванням силіцидів благородних металів (Pt, Pd, Ir) використовуються силіциди тугоплавких металів ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ). На основі або з застосуванням цих сполук виготовляють електроди затворів та з'єднань у технології інтегральних мікросхем, що містять транзистори, побудовані на переходах у системі метал – оксид – напівпровідник (так звані МОН-транзистори).

Використання силіцидів тугоплавких металів замість традиційного полікристалічного кремнію обумовлене певними перевагами цього матеріалу, зокрема кращою провідністю, стійкістю при термообробках, стабільністю властивостей.

При виготовленні МОН-інтегральних схем матеріал металізації та з'єднань повинен мати низький питомий опір, високу стійкість до різних хімічних реактивів і термообробок; можливість контрольованого окислення; дрібнозернистість, тобто можливість формування елементів з малими геометричними розмірами.

Зазначеним вимогам досить добре задовольняють плівки полікристалічного кремнію, але вони мають високий питомий опір і після термічної обробки мають зерна великого розміру. Плівки тугоплавких металів не є достатньо стійкими при високих температурах в окислювальних середовищах, вони також дуже чутливі до впливу хімічних реактивів, що зазвичай використовують при виготовленні інтегральних температурних схем. Силіциди тугоплавких металів позбавлені зазначених недоліків і тому є перспективнішими.

Силіциди тугоплавких металів можуть використовуватися як омичні контакти інтегральних схем (ІС) та пристроїв з бар'єром Шотткі, для металізації затворів та міжфазових з'єднань, а також як стабілізуючий шар

при висоїих температурах. затворах силїцид формують безпосередньо на оксидї або як контакт у вікнах безпосередньо на полікристалїчному або монокристалїчному кремнїї.

Моїїбден традиційно є досить незручним матеріалом при виготовленнї наїївпровідникових пристроїїв. Це обумовлено великою різницею коефіцієнтів термічного розширення цього металу та кремнїю, що призводить до утворення в силїцидї мікротріщин або відшарування силвциду.

Проте, дисилїцид моїїбдену широко використовується японськими фірмами у розробках пристроїїв пам'ятї та інших елементів. Висота бар'єру Шотткі між моїїбденом та кремнїєм є досить малою (~0,63 eV), а найнижча евтектика згідно з рівноважною діаграмою стану є достатньо високотемпературною (1400 °C між моїїбденом та дисилїцидом), саме тому дисилїцид моїїбдену є потенційним матеріалом для силових пристроїїв, де мають місце високї температури.

Найперспективнїшим технологїчним варїантом, що дає можливість виготовляти низькоомнї металїзованї контакти МОН їнтегральних схем, є використання двошарової системи з полікристалїчного кремнїю та силїциду тугоплавкого металу. Подїбна складна структура має кращї властивостї у порївняннї з властивостями межї роздїлу SiO<sub>2</sub> – полікристалїчний кремнїї з низьким питомим опором силїциду. Контактний опїр метал - силїцид не перевищує величину 0,9 Ом на контакт при площї поверхнї останнього не бїльше 1 мкм<sup>2</sup>, що значно нижче контактного опору метал – полікристалїчний кремнїї (порядку 15 Ом).

Окремо слїд зазначити, що їнформація про застосування тонкоплївкових силїцидїв є вельми суперечливою, обсяг цїєї їнформації є вїдносно малим, все це не дозволяє на даний час провести детальнїй анаїїз характеристик пристроїїв на основї систем «метал – діелектрик – наїївпровідник», у яких саме ї використовують силїциди тугоплавких металїв.

Розробка нових методів обробки силіцидів тугоплавких металів дозволила використовувати їх не тільки у виробництві біполярних приладів для виготовлення контактів, але й у масовому виробництві інтегральних схем як заміну полікристалічному кремнію.

Ще одним перспективним напрямком застосування силіцидів є створення композиційних матеріалів на їх основі або з їх додаванням. Беззаперечно, першим вагомим прикладом тут може слугувати матеріал на основі дисиліциду молібдену, що використовується для виготовлення електричних нагрівачів шведською фірмою Kanthal [4]. Останнім на сьогодні вагомим досягненням фахівців цієї фірми є розробка у 90-х роках сучасного композиційного матеріалу на основі дисиліциду молібдену  $\text{MoSi}_2$  з добавками дисиліциду вольфраму  $\text{WSi}_2$ . Матеріал, створений з порошків зазначених силіцидів високотемпературним спіканням, зберігає протягом певного часу жаростійкість до температури  $1900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Основні результати проведених досліджень та перспективні напрями робіт зі створення конструкційних і функціональних композиційних матеріалів на основі силіцидів наведені в роботі [11]. При розробці нових матеріалів зусилля концентруються на отриманні субмікронних та нанокристалічних високочистих низькоокислених порошків, виготовлених фізичними або хімічними методами синтезу, легуванні та сплавленні порошків силіцидів з різними добавками, отриманні композитів, що зміцнені короткими або довгими волокнами металів, карбідів та оксидів [12].

## 1.2 Діаграма стану системи кремній - молібден

Система молібден – кремній протягом багатьох років активно досліджувалася та вивчалася. Досить відомими є принаймні три варіанти рівноважної фазової діаграми молібден – кремній. Один з варіантів наведений на рисунку 1. Зрозуміло, що більшість основних точок та фаз на різних діаграмах співпадають, відмінності стосуються здебільшого точних

значень деяких граничних температур та концентрацій. Цікаво, що навіть температура плавлення кремнію не є однаково визначеною. Зазначені відмінності, скоріше за все, обумовлені рівнем хімічної чистоти інгредієнтів, застосованих при проведенні побудови діаграми дослідження.

За загальноприйнятою діаграмою стану у системі Mo – Si можливе існування трьох сполук: дисиліциду молібдену  $\text{MoSi}_2$  (вищий силіцид), проміжного силіциду  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  та нижчого силіциду молібдену  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . У багатьох випадках сполуки  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  та  $\text{Mo}_3\text{Si}$  називають нижчими силіцидами. Максимальна розчинність кремнію у твердому молібдені становить 9 ат.% при 2025 °C, при зменшенні температури розчинність швидко спадає і становить 3,35 ат.% вже при 1820 °C. Область твердих розчинів на основі сполуки  $\text{Mo}_3\text{Si}$  практично не зафіксована.

У системі молібден – кремній реалізується низка перетворень. Між основними силіцидними фазами є евтектики: між нижчими силіцидами  $\text{Mo}_3\text{Si}$  -  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  при 26,4 ат.% кремнію і температурі 2020 °C; між силіцидом  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  та дисиліцидом  $\text{MoSi}_2$  при 54 ат.% кремнію і температурі 1900 °C; між дисиліцидом  $\text{MoSi}_2$  та кремнієм Si при 98,5 ат.% кремнію і температурі 1400 °C. Крім зазначених перетворень при температурі 1850 °C є евтектоїдне перетворення  $\beta\text{MoSi}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \alpha\text{MoSi}_2$  та при 1900 °C - перитектика  $\beta\text{MoSi}_2 + \text{P} \leftrightarrow \alpha\text{MoSi}_2$ . При  $2025 \pm (10)$  °C за перитектичною реакцією утворюється нижчий силіцид  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

Температура плавлення силіциду  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  дорівнює  $2180 \pm (10)$  °C, ширина області гомогенності при 1697 °C – від 37 до 40,35 ат.% кремнію.

Дисиліцид молібдену плавиться при  $2020 \pm (10)$  °C, область гомогенності – від 65,8 до 66,7 ат.% кремнію.

Експериментально визначено [13], що область гомогенності дисиліциду молібдену  $\text{MoSi}_2$ , який синтезований методом дифузійного насичення у вакуумі, може становити кілька відсотків і має тенденцію до збільшення з підвищенням температури силіциювання. Різниці концентрацій елементів складають: для Si =  $(2,52 \pm 0,5)$  ат.%; для Mo =  $(2 \pm 0,5)$  ат.%.

Дисиліцид молібдену  $\text{MoSi}_2$  зазнає алотропічне (поліморфне) перетворення у температурному інтервалі 1850 — 1900 °C [14] (за деякими даними 1700-1850 °C).

Силіцид  $\text{Mo}_3\text{Si}$  має кубічну ґратку, структура типу A15 з періодом  $a = 0,4890 \pm 0,0002$  нм. Пакування структури є максимально щільним. Велика щільність ґратки підкреслює металічний характер зв'язку Mo-Si, проте, у фазах існують також і ковалентні зв'язки між металевими атомами.

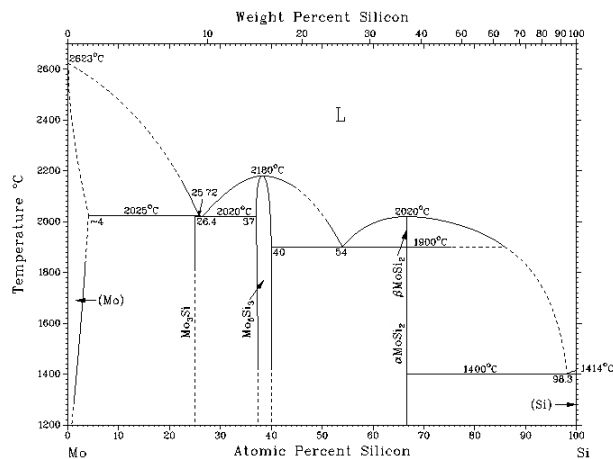


Рисунок 1 - Фазова діаграма кремній-молібден [15].

За будовою ґратки силіцид  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  належить до просторової групи I4/mcm і має об'ємно-центровану тетрагональну ґратку з параметрами  $a = 0,9643$  нм,  $c = 0,495$  нм,  $c/a = 0,5087$ . Його елементарна комірка містить 20 атомів молібдену та 12 атомів кремнію, які у ґратці утворюють прямолінійні ланцюги. До структурних особливостей цього силіциду молібдену можна віднести такі:

- параметр ґратки  $a$  значно перевищує  $c$  ( $c/a \sim 0,5$ ), це є нетиповим для інших високотемпературних інтерметалідів, зокрема для дисиліциду молібдену;
- ґратка не має щільноупакованих площин, які, наприклад, є в дисиліциді;
- ланцюги Si-Mo-Si розташовані в напрямках [100] та [010], а в дисиліциді – в напрямку [001];

- міжатомні сили зв'язку в ланцюгах Si-Mo-Si перевищують аналогічні показники у ланцюгах Mo-Mo та Si-Si.

Низькотемпературна модифікація  $\alpha$ -MoSi<sub>2</sub> має об'ємноцентровану тетрагональну структуру, структурний тип C11b, просторова група D174h - I4/mmm, параметри ґратки  $a = b = 0,3202$  нм,  $c = 0,7852$  нм,  $c/a = 2,452$ . Ця форма ( $\alpha$ -MoSi<sub>2</sub>) в елементарній комірці містить 2 атоми молібдену та 4 атоми кремнію. Каркас комірки складений з атомів Si, у порожнечках каркасу розміщуються атоми Mo. Структуру також можна розглядати як таку, що складена з шарів, паралельних площині (010) з найщільнішою гексагональною упаковкою. Шари чергуються у порядку АВ АВ..., шар В зміщений в напрямку осі X на половину довжини  $a$ . Найкоротша відстань між атомами Mo-Si дорівнює  $c/3$ . Ланцюги атомів кремнію утворюють зигзаги, що проходять через призми Mo паралельно осям X та Y. Виступи ланцюгів направлені назустріч, відстані між атомами Si у виступах та в ланцюгах рівні, тобто утворюється тривимірний каркас з кремнію.

Високотемпературна форма  $\beta$ -MoSi<sub>2</sub> має гексагональну структуру (просторова група D46h - P6222) з параметрами:  $a = (0,4642 \pm 0,0005)$  нм,  $c = (0,6529 \pm 0,0005)$  нм,  $c/a = 1,406$ . Межа MoSi<sub>2</sub> з боку Mo розташована при  $(67,1 \pm 1,0)$  % (ат.) [16].

### 1.3. Стислий опис основних методів та способів формування силіцидів тугоплавких металів

Розвинення та розширення технологічних прийомів призводить до збільшення кількості методів та способів формування та модифікації силіцидів різних матеріалів, що можна також пояснити постійним розширенням сфер їхнього використання як у традиційних технологіях, так і в новітніх, розроблених на основі нових оригінальних наукових ідей і технічних рішень.

Способи синтезу силіцидів у багатьох випадках визначаються призначенням виробів з силіцидними сполуками, зокрема – покриттями, бажаним структурно-фазовим станом, геометричними та іншими параметрами кінцевих виробів.

Якщо розглянути захисні силіцидні покриття, то основними методами їхнього формування є такі:

- електролітичне осадження у воді, сольових або органічних розчинах;
- полум'яне або плазмове напилення;
- плакірування (прокаткою, газопресувальним зварюванням);
- газофазне осадження, зокрема хімічні та піролітичні реакції в газовій фазі або киплячму шарі;
- дифузійне насичення з парової фази, твердофазне або рідиннофазне насичення;
- емалювання;
- металізація у вакуумі;
- занурення (в рідкі метали, у розплави солей);
- фарбування (обливання, обмазування);
- екзотермічні реакції.

Не складно помітити, що у даному переліку є методи, які застосовують також для отримання, наприклад, конструкційних силіцидів або композитів на основі силіцидів, хоча зазначений перелік можна розширити, наприклад, поверхневим переплавом та іншими видами електронно-променевої обробки.

Відома класифікація [17], де за особливостями формування силіцидні покриття поділяються на чотири групи: дифузійні, детонаційні, плазмові, комбіновані. Класифікація покриттів проведена за технологічними ознаками, причому – за єдиним принципом: фіксується різниця за способом транспортування матеріалу покриття на поверхню основного матеріалу. У систематиці відокремлені дві великі групи:

- контактні методи (є контакт матеріалу, який треба захистити, з елементами покриття, що знаходяться у будь-якій фазі – газовій, твердій, рідкій);
- неконтактні або хімічні методи (матеріал покриття надходить у зв'язаному вигляді – у вигляді хімічних сполук).

Зазначу, що така класифікація також містить неоднозначність тлумачень. Наприклад, при активованому галогенами силіціюванні тугоплавких металів порошковим способом реалізується і контактний метод (наявність контакту поверхні оброблюваного матеріалу з кремнієм у насичувальній суміші), і хімічний метод (складовий матеріал покриття – кремній - надходить до поверхні насичення у вигляді хімічних сполук - хлоридів, фторидів, йодидів кремнію).

Якщо покласти в основу систематизації методів і способів створення силіцидів характеристику фізико-хімічних процесів і явищ, що відбуваються під час формування сполук з урахуванням виду середовища, зовнішнього механічного або електричного впливу [18], то вийде так:

1. Хіміко-термічний метод - формування силіцидних покриттів з різних насичувальних середовищ шляхом дифузійного насичення.
2. Механічний метод – об'єднує способи, при яких велике значення має адгезійна взаємодія при контакті між покривним матеріалом і основою (плакірування, напилення).
3. Хімічний метод – синтез силіцидів внаслідок протікання хімічних реакцій у спеціальних середовищах, що містять хімічні сполуки елементів та різні інертних домішок.
4. Електрохімічний метод – полягає у синтезі силіцидів в результаті процесів електрохімічного виділення їхніх компонентів у вигляді іонів з електролітів (гальванічні розчини, розплави солей) або газової фази при пропусканні електричного струму від зовнішнього джерела.

Найпоширенішим методом силіціювання є метод, при якому реалізується осадження кремнію з газової або парової фази, а також з

високоенергетичних іонних потоків з подальшою його реакцією з підкладкою, що супроводжується дифузійними процесами. Активаторами процесу силіціювання можуть бути легкі галогеніди кремнію. Ці сполуки досить легко дисоціюють на гарячій підкладці з виділенням кремнію. У газотермічних способах синтезу силіцидів переносником реагентів є потік плазмоутворюючого газу (аргону, азоту, водню тощо) [19]. Висока кінетична енергія плазмового потоку дозволяє отримати плівки з великою щільністю та адгезійною міцністю. Високий коефіцієнт теплопередачі та щільність потоку забезпечують хорошу продуктивність процесу. Недоліком плазмових методик є деформація на підкладці розплавлених частинок, що не дозволяє отримати безпористі шари.

#### 1.4 Аналіз відомих даних з кінетики та термодинаміки формування силіцидів молібдену

Хоча на діаграмі стану Mo-Si [15] наявні три стабільні сполуки, експерименти свідчать, що не всі рівноважні фази присутні як домінуючі фази росту під час утворення силіцидів у цій системі. Це не означає неможливість зародження певних фаз, а говорить лише про те, що деякі фази не завжди сягають розмірів (більше декількох ангстремів), достатніх для виявлення їх дослідницькими методами.

Оскільки фізико-хімічні властивості плівкової системи визначаються взаємодією між молібденом та кремнієм, то для вірної оцінки робочого інтервалу та температурно-часової надійності контакту плівка – підкладка необхідно знати кінетичні особливості формування силіцидів (продуктів реакції Mo-Si) та подальшої їхньої поведінки. Аналізу кінетики силіцидоутворення присвячено значну кількість публікацій [20, 21]. Більшість авторів відзначає різний характер зростання дисиліцидного шару залежно від особливостей технологічного процесу формування силіцидних

сполук. Існують дані про те, що з часом зростання тетрагональної фази  $\text{MoSi}_2$  є пропорційним до величини  $\sqrt{t}$ , причому це справедливо у певному температурному інтервалі. Автор роботи [22] на підставі розрахункових та експериментальних даних показав, що дисиліцидна фаза може зростати з часом за лінійним законом, що було зафіксовано при відносно високих температурах (1200 °C). Є відомості про інші залежності від часу (наприклад, товщина силіциду збільшується залежно від структури та конструкції зразка пропорційно  $t^2$  або  $t$ ).

Аналіз відомих даних свідчить, що домінуючим дифузантом при утворенні дисиліцидної фази є саме кремній, швидкість зустрічної дифузії молібдену є у декілька разів меншою, і зазвичай при розрахунках дифузії молібдену нехтують. З урахуванням зазначеного можна припустити, що дифузія Si через зростаючий шар  $\text{MoSi}_2$  є саме тим чинником, що обмежує швидкість росту силіцидної фази. Якби це виконувалося, то експериментальні залежності демонстрували б саме параболічний закон (як витікає з законів Фіка). Насправді експериментальні результати демонструють також лінійну швидкість росту дисиліцидної фази та аномально високу величину енергії активації, що свідчить про відхилення процесу від схеми за простою дифузійною моделлю.

Зафіксовані два типи зростання силіцидного шару при формуванні силіцидів молібдену:

- реакція синтезу сполуки самолімітується при віддаленні від зони контакту;
- реакція синтезу продовжується поза зоною контакту.

Ці два типи кінетики пов'язані з особливостями реакції: товщина силіциду зростає за параболічним законом для першого типу реакції, і за лінійним – для другого типу.

Процес реакційної дифузії формування та зростання силіцидних шарів можна поділити на низку послідовних подій, серед яких можна відокремити, наприклад, утворення активної компоненти (кремнію) у паровій фазі з

певним тиском, доставка пари кремнію для реакційної зони (до поверхні металу), здійснення реакції між кремнієм та молібденом для утворення силіцидної сполуки, подальша дифузія кремнію до границі металу через утворений силіцидний шар. Зрозуміло, що найповільніший з можливих процесів буде обмежувати загальну швидкість процесу силіциювання. На початковій стадії лімітуючим фактором є швидкість доставки кремнію, і за малого часу силіцид зростає лінійно з часом (другий тип реакції). Зі збільшенням тривалості силіциювання лімітуючим фактором стає дифузія кремнію, експеримент фіксує параболічне зростання силіцидного шару (перший тип реакції).

Отримане різноманіття експериментальних даних можна пояснити різним реальним складом підкладки та методом нанесення дифузанта, наприклад, якістю обробки пластини Si перед нанесенням металу, та цілою низкою інших факторів. Знання та контроль зазначених факторів, що визначають закони зростання силіцидів, необхідні для створення силіцидних шарів потрібного фазового складу та структури.

Реакція Mo-Si чутлива до чистоти поверхні контакту. За наявності оксиду та без нього реалізуються різні механізми зростання силіциду, зокрема, якщо оксид є, то, по перше, утворення силіциду починається з певною затримкою через його бар'єрний вплив, по друге, оксид призводить до утворення силіциду з надмірним вмістом молібдену (сполука  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ), утворення якого може бути обумовлено недостатньо швидким надходженням кремнію до поверхні розподілу Mo-Si.

Аналіз відомих даних свідчить, що визначені температурні інтервали стабільності при утворенні дисиліциду гексагональної структури співпадають у багатьох авторів і складають діапазон температур від 400 до 600 °C. У інтервалі від 600 до 800 °C, як правило, відбувається перехід гексагональної структури дисиліциду молібдену в тетрагональну, а вище 800 °C існує стабільно тетрагональна кристалічна структура  $\text{MoSi}_2$ .

Для проміжних силіцидних фаз  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  та  $\text{Mo}_3\text{Si}$  не вдалося можливим вказати єдині інтервали температурної стабільності. Ці фази можуть існувати самотійно або у суміші з іншими силіцидами, і температури їх утворення та росту, вказані різними авторами, коливаються в широкому інтервалі.

## 2 АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ ЩОДО СИЛІЦЮВАННЯ МОЛІБДЕНУ

### 2.1 Технологічні процеси формування силіцидних покриттів на молібдені

У теперішній час найбільш поширеними типами захисних високотемпературних покриттів для молібдену та його сплавів є однокомпонентні та багатокомпонентні покриття на основі силіцидів, які отримуються дифузійним шляхом при відпалі в різних середовищах, що містять кремній.

Відпал молібдену в порошкових сумішах, що містять елементарний кремній, призводить до утворення дифузійного шару, який складається в основному з дисиліцидної фази та розташованого під нею шару проміжного силіциду складу  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Товщина цього шару зазвичай не перевищує 5 – 10 % від загальної товщини покриття, і за таких розмірів ця фаза практично не впливає на експлуатаційні властивості (жаростійкість та термостійкість перш за все) покриття.

Основними чинниками, що визначають термін служби покриття, є його якість та структура, які значною мірою залежать від умов формування. Зрозуміло, що важливим є хімічний склад силіциду, оскільки дисиліцид з дефіцитом (нестачею) кремнію краще протистоїть високотемпературному окисленню (сполука  $\text{MoSi}_{2-x}$ ).

Висока жаростійкість дисиліцидів тугоплавких металів, перш за все молібдену та вольфраму, пояснюється утворенням на поверхні силіцидів при високотемпературній експлуатації захисної оксидної плівки. Внаслідок високотемпературної летючості оксидів молібдену та вольфраму ця плівка містить практично чистий діоксид кремнію і, перебуваючи при високих температурах у в'язко-текучому стані, дуже добре захищає силіцид від подальшого окислення, оскільки швидкість дифузії кисню в ній дуже мала

[23]. Абсолютно природним стало використання дисиліцидних покриттів для захисту тугоплавких металів від високотемпературної газової корозії в кисневмісних середовищах. Дисиліцидні покриття можуть захищати молібден та вольфрам до температур порядку 1850 °С протягом сотень або навіть тисяч годин, проте з різних причин повністю реалізувати такі унікальні захисні властивості дисиліцидів вдається далеко не завжди.

Однією з основних причин руйнування дисиліцидних покриттів є вихідна нестабільність покриття. Певною мірою невідтворюваність результатів закладалася вже у процесі формування покриття.

Оскільки формування силіцидних шарів відбувається, як вище вказано, переважно за рахунок зовнішньої дифузії кремнію, покриття відтворює рельєф поверхні металу, при цьому зберігаються та підсилюються всі притаманні йому неоднорідності та дефекти, що є однією з причин виникнення точкової корозії.

Значно впливають на якість покриття об'ємні зміни при безпосередньому синтезі силіцидних фаз. Оскільки об'єм дисиліциду перевищує у 2,6 рази об'єм металу, що витрачається на його утворення, у процесі реакційної дифузії та синтезу силіцидних сполук в покритті виникають значні напруження. Рівень цих напружень тим більший, чим вищим є вміст кремнію в силіциді, тобто максимальними є напруження саме в покриттях з дисиліциду молібдену. Крім того, додаткові напруження виникають на межі метал - покриття при охолодженні. Причина цих напружень - різні коефіцієнти термічного розширення (КТР) металу і силіциду. Різниця КТР також є максимальною для пари дисиліцид молібдену - молібден. В результаті дії зазначених факторів у покритті виникають мікро- та макротріщини, пори та інші дефекти. У процесі експлуатації покриття кількість дефектів зростає, відбувається їхнє об'єднання, що кінцевим рахунком призводить до руйнування виробів з покриттям. Найбільш вразливими у цьому сенсі є вироби з великою кривизною поверхні. Оптимізація товщини покриття та швидкості його формування дає

можливість дещо зменшити, проте не усуває його повністю. Для збільшення терміну експлуатації за рахунок зниження дефектності покриттів у процесі формування надзвичайно важливо забезпечити поступове зниження напружень по товщині силіцидного шару. Цього можна досягти шляхом формування дисиліцидного шару покриття через нижчі силіцидні фази, тобто спочатку формувати прошарки фаз  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  та  $\text{Mo}_3\text{Si}$  (або лише  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ), а потім частково донаситувати їх до дисиліциду молібдену.

Покриття з нижчого силіциду молібдену складу  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  можна створити кількома способами, наприклад, шляхом дисиліциду молібдену у повітрі або у вакуумі при високій температурі. Такому способу формування нижчої силіцидної фази молібдену притаманна низка суттєвих недоліків: утворення на поверхні покриття тонкого шару молібдену (при вакуумному відпалі), значна тривалість процесу, збереження у покритті дефектів, отриманих при формуванні вищого силіциду.

Значно якісніші покриття з нижчої силіцидної фази молібдену можна сформувати шляхом відпалу молібденових підкладинок у вакуумі у порошок дисиліциду молібдену. У покриттях, сформованих у такий спосіб, спостерігаються лише незначні мікропори, які накопичуються по межах зерен. Швидкість росту плівки діоксиду кремнію на покритті  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  при температурах  $1600 - 1650^\circ\text{C}$  є цілком достатньою для забезпечення покриттю жаростійкості. При менших температурах покриття з нижчої силіцидної фази молібдену не є жаростійкими.

Іншим важливим моментом є якість поверхні металу, який потребує захисту від корозії. Використання для виготовлення захищуваних виробів вакуумплавлених металів з полірованою поверхнею дає певний позитивний результат.

Взагалі можемо стверджувати, що дифузійні шари дисиліцидів тугоплавких металів характеризуються значною структурною недосконалістю, яка є максимально близькою до зовнішньої та внутрішньої меж [24].

Найвагомішим недоліком дисиліцидних покриттів є інтенсивні структурно-фазові зміни в них (так званий перерозподіл фаз) в умовах високотемпературної експлуатації. Чим вищою є температура експлуатації виробів з дисиліцидними покриттями, тим активніше в них відбуваються дифузійні процеси, де дисиліцидний шар стає джерелом кремнію для подальшого проникнення у металеву основу. Через деякий час в системі починається утворення збіднених кремнієм силіцидних фаз, при цьому дисиліцид перетворюється в сполуку  $Me_5Si_3$  зі зменшенням питомого об'єму, а метал, що насичується, навпаки, перетворюється в нижчий силіцид зі збільшенням об'єму.

Неперервна зміна об'єму покриття при високотемпературній експлуатації призводить до утворення в ньому змінних напружень, зародження мікро тріщин та розвитку ланцюгової пористості. Покриття з часом втрачає цілісність, розбивається на блоки, порушуючи навіть суцільність півки  $SiO_2$ . Через тріщини та пори полегшується доступ кисню до внутрішніх шарів силіциду, що призводить до втрати захисних властивостей та працездатності покриття.

Внаслідок істотної різниці коефіцієнтів термічного розширення окремих силіцидних фаз ситуація ще більше погіршується при термоциклічному використанні виробів з покриттями. Також варто зазначити, що корозійне руйнування покриття має переважно точковий характер, тобто виріб виходить з ладу навіть тоді, коли площа ділянок із зруйнованим покриттям є незначною порівняно з розмірами всього виробу.

Проблемі дифузійного розчинення дисиліцидної фази та підвищенню ресурсу захисної дії покриття приділено багато досліджень. Найчастіше застосовують поверхневе або об'ємне легування, а також формування проміжних бар'єрних шарів.

Оскільки будь-яка фазова межа є бар'єром для дифундуючих атомів, створення багатофазних покриттів може бути прийнятним рішенням проблеми. Речовинами для створення бар'єрних шарів можуть бути бориди,

карбіди тугоплавких металів, а також потрійні боросиліцидні або карбосиліцидні фази. Також відзначимо, що до створення бар'єрних шарів з введенням у систему Me-Si додаткових елементів треба ставитися з обережністю, оскільки можуть виникати і деякі небажані ефекти, найсуттєвішими з яких є погіршення тріщиностійкості покриття та зниження граничної робочої температури.

Зазначених недоліків позбавлені багатофазні покриття з евтектичними прошарками, утвореними різними силіцидними фазами самої системи. Наприклад, для молібдену це можуть бути евтектики між фазами  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  або  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ - $\text{Mo}_3\text{Si}$ . Такі прошарки слугують ефективним дифузійним бар'єром, є практично бездефектними та дуже стабільними.

Радикальним рішенням проблеми підвищення високотемпературної стабільності силіцидних покриттів повинно стати створення термодинамічно стійких систем силіцидів, тобто таких покриттів, шарова конфігурація яких забезпечуватиме мінімальну зміну фазового складу за час заданого терміну експлуатації.

Відомо, що найбільшу термодинамічну стабільність мають покриття, що утворені неперервною низкою твердих розчинів [25]. Такі покриття також відзначаються рівномірним розподілом напружень, мають добру адгезійну міцність і, відповідно, високу термостійкість.

В системі кремній – молібден реалізується інша схема: маємо випадок послідовно розташованих на діаграмі стану хімічних сполук та обмежених твердих розчинів. З урахуванням зазначеного формування покриттів слід здійснювати так, щоб максимально наблизити загальну структуру покриття до структури захисного шару, що утворений неперервною низкою твердих розчинів. Перекладаючи цей висновок у практичну площину, отримуємо вимогу до оптимізованої будови покриття: бажано сформувати у покритті прошарки всіх силіцидних фаз, що є на діаграмі стану, та твердого розчину, при цьому товщина окремих прошарків повинна зменшуватися зі збільшенням вмісту кремнію у них. Високотемпературні експлуатаційні

властивості такого покриття будуть кращими.

Зазначимо, що технологічна реалізація формування покриттів зазначеної архітектури передбачає подолання низки перешкод та виконання певних вимог, що суперечать одна одній.

По-перше, концентрація кремнію на поверхні покриття має бути максимально можливою. Це забезпечить найкращу якість поверхневої плівки з оксиду кремнію, її суцільність та бажану товщину.

По-друге, концентрація кремнію з боку підкладки має бути мінімальною. вимога спрямована на забезпечення максимального уповільнення процесу дифузійного розчинення силіциду.

По-третє, треба мінімізувати зміни питомого об'єму на фазових межах під час високотемпературної експлуатації.

По-четверте, різниця коефіцієнтів термічного розширення межуючих силіцидних фаз має бути мінімальною.

Значного позитивного ефекту можна досягти вже при застосуванні комплексних силіцидних покриттів, що складаються з внутрішнього про шарку фази  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  та зовнішнього дисиліцидного шару, формування таких покриттів можна здійснювати у два етапи, причому бажано (для кращої якості) у вакуумних умовах.

Перший етап - формування шару нижчого силіциду  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Це можна реалізувати відпалом молібденових підкладинок у порошок дисиліциду молібдену. Максимальна температура такого відпалу обмежена температурою евтектики між силіцидами  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  і  $\text{MoSi}_2$  (за діаграмою стану це 1900 °C). Процес має технологічні обмеження. Оскільки за високих температур порошок дисиліциду молібдену досить сильно спікається та припікується до поверхні молібдену, для запобігання цим явищам бажано зменшити температуру відпалу принаймні до 1800 °C. Треба пам'ятати, що за температур нижче 1700 °C пружність пари кремнію при дисоціації дисиліциду молібдену є малою, це призводить до дуже низьких коефіцієнтів реакційної дифузії та, відповідно, низьких швидкостей формування

силіцидної фази. Таким чином, технологічно прийнятною температурою здійснення дифузійного силіціювання молібдену на першому етапі формування комплексного силіцидного покриття є інтервал 1700-1800 °С. Тривалість процесу силіціювання для формування шару покриття товщиною 400-500 мкм становить зазвичай 15-20 годин.

На другому етапі обробки молібденову підкладку з покриттям складу  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  вміщують у порошок чистого кремнію та відпалюють у вакуумі. Прийнятною температурою відпалу є інтервал 1300-1400 °С. Протягом 20-30 годин формується шар дисиліциду молібдену товщиною 150-200 мкм.

В результаті ступеневої (поступової) зміни об'ємних характеристик фаз при формуванні покриттів через нижчі за вмістом кремнію фази (спочатку  $\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3$ , а потім  $\text{Mo}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{MoSi}_2$ ) якість створених комплексних покриттів є значно вищою у порівнянні з покриттями, виготовленими за традиційною технологією силіціювання у кремнії.

Варто зазначити, що залежно від низки чинників (наприклад, від конкретного призначення виробів, їхніх умов експлуатації, геометричної форми та розмірів) оптимальна товщина покриття і співвідношення між фазами у ньому можуть змінюватися. Тому вміння коригування структурно-фазовим станом та архітектурою покриття зміною параметрів технологічного процесу в залежності від реалізації необхідного завдання є важливим.

Прагнення покращити економічність процесу формування силіцидних покриттів формує завдання підвищення технологічності процесу, що потребує за умови збереження якості покриття максимально оптимізувати температурно-часові параметри обробки, тобто бажано зменшувати як тривалість високотемпературних відпалів, так і саму температуру цих відпалів. Треба шукати шляхи можливого підтримання швидкості дифузійних процесів на належному рівні за менших температур.

Як вже зазначалося, при вакуумному способі формування дифузійних силіцидних покриттів визначальними складовими процесу є доставка до

поверхні металу кремнію та його подальша дифузія через утворювані силіцидні шари. Прийнятним варіантом пришвидшення доставки кремнію до поверхні молібдену є підвищення тиску пари кремнію над поверхнею, що насичується. Цього можна досягти, використовуючи насичуючі суміші, складені речовинами з більшою пружністю пари кремнію над ними. Наявні відомі дані щодо пружності пари кремнію над силіцидами тугоплавких металів є суперечливими та вельми обмеженими, хоча певна інформація свідчить, що використання деяких силіцидних матеріалів як насичувальних сумішей може призвести до збільшення швидкості насичення.

У лабораторних умовах було проведено експериментальну перевірку цього припущення, доля чого були приготовані насичуючі суміші з дисиліцидів молібдену, вольфраму та танталу при різному відношенні складових. При обранні саме цих силіцидних матеріалів враховували те, що при їхньому використанні можна здійснювати відпал, не зменшуючи температури силіциювання при використанні насичувального середовища з порошку дисиліциду молібдену (1700 - 1600 °С).

При відпалі використовували промислово виготовлені порошки дисиліцидів вольфраму та танталу з дисперсністю частинок не більше 5 мкм. Враховуючи можливість високотемпературного спікання таких дрібнодисперсних частинок та їхнього припікання до поверхні металевої підкладки для силіциювання проводили попереднє гранулювання порошкових сумішей. Вихідні порошки спікали при 1600 – 1650 °С протягом 2 – 5 годин, після чого спеки подрібнювали у вібраційному млині до отримання фракцій із лінійними розмірами 2 – 5 мм, які використовували безпосередньо для силіциювання. Молібдєнові підкладинки виготовляли з пруткового (МЧ, Ø 5-8 мм, довжина 15 мм) та листового (МЧ, товщина 2 мм, розмір 15 мм × 15 мм).

Вакуумний відпал (залишковий тиск не гірше  $10^{-2}$  Па) молібдєнових зразків у насичувальних сумішах із дисиліциду вольфраму та дисиліциду танталу здійснювали за температур 1600 – 1000 °С загальною тривалістю 20

годин циклами по 4 години з дослідженням товщини покриття та його структури після кожного циклу. В результаті а зразках було отримано комплексне силіцидне покриття, ідентифікацію фаз у якому здійснили рентгенівськими методами. Зафіксовано послідовно розташовані фази: зовнішній прошарок – дисиліцид молібдену та внутрішній прошарок – силіцид  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Товщина шару  $\text{MoSi}_2$  у 1,5-6 разів більше за товщину шару  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . На межі покриття з молібденовою підкладкою сформувався прошарок найнижчого силіциду  $\text{Mo}_3\text{Si}$  товщиною до 10 мкм. Наявності у захисному шарі танталу та вольфраму не виявлено.

У порівнянні з силіціюванням в дисиліциді молібдену за однакових температурно-часових параметрів відпалу зафіксовано збільшення товщини покриття: при насиченні в  $\text{WSi}_2$  – у 1,4-1,5 рази, а в  $\text{TaSi}_2$  – в 1,7-1,8 рази. Процес лімітує дифузія, про що свідчить лінійна залежність між часом силіціювання та квадратом товщини силіцидного шару. Зафіксовані зміни кінетики зростання покриття та його фазового складу можна пояснити збільшенням пружності пари кремнію над поверхнею металу при застосуванні випробуваних насичуючих сумішей.

При високотемпературній (1800 °C) експлуатації виробів з покриттями у повітрі час утворення суцільної оксидної плівки на комплексному силіцидному покритті становить кілька десятків годин.

Для наближення будови створених покриттів до структури безперервної низки твердих розчинів необхідно реалізувати зниження об'ємної частки дисиліциду в покритті, тобто треба зменшити товщину дисиліцидного прошарку та збільшити товщину прошарку  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  в ньому.

Можна припустити, що необхідні зміни можна реалізувати подальшим регулюванням складу сумішей, а саме – додати до дисиліцидів вольфраму та танталу речовину з меншою активністю кремнію, наприклад – дисиліцид молібдену.

Було проведено силіціювання молібдену в сумішах, що містять дисиліцид молібдену та дисиліцид танталу або вольфраму у різних

пропорціях. Суміші отримали механічним перемішуванням початкових дрібнодисперсних порошоків зазначених силіцидів з подальшим виготовленням гранул за описаною вище схемою.

Вакуумне силіціювання зразків молібдену здійснювали при температурах 1700-1800°C з постійною тривалістю відпалу 7 годин. Після силіціювання визначали структуру покриття, отриманого в кожній суміші.

Металографічний та рентгенівський аналіз зразків зафіксував у більшості випадків комплексне силіцидне покриття. Після відпалу у сумішах з малим вмістом  $WSi_2$  (менше 8 мас.%) та  $TaSi_2$  (менше 5 мас.%) прошарок дисиліцидної фази на поверхні зразків не виявлений. При збільшенні вмісту  $WSi_2$  та  $TaSi_2$  зафіксоване значне зростання швидкості насичення з утворенням комплексного покриття, причому при невеликих тривалостях насичення товщина прошарку дисиліциду молібдену є невеликою і становить не більше 20 % від загальної товщини покриття. При збільшенні тривалості насичення відбувається поступове вирівнювання об'ємних часток різних силіцидних фаз у покритті, а потім спостерігається переважне утворення дисиліциду молібдену. Необхідно відзначити, що зростання товщини нижчої фази спостерігається лише при силіціюванні у тих сумішах, у яких формується комплексне покриття. У подальшому підвищення вмісту дисиліцидів вольфраму та танталу у насичувальній суміші не дає збільшення товщини фази  $Mo_5Si_3$ , а призводить до її поступового зменшення.

Дослідження показали, що температура силіціювання не чинить суттєвого впливу на властивості покриттів. Виходячи з цього, при розробці базової технології отримання комплексних покриттів на молібдені для відпалу обирали температуру, що забезпечує максимальну швидкість насичення. Оптимальними сумішами для отримання комплексних силіцидних покриттів на молібдені є суміші на основі  $MoSi_2$  з додаванням 15-20 %  $WSi_2$  або 10-15 %  $TaSi_2$ .

## 2.2 Аналіз мікроструктури силіцидних покриттів на молібдені

У низці відомих видань (наприклад, у книзі німецького доктора Г. Келла «Основи лабораторної практики з металографії») металографію визначають «як науку про структурні особливості та фазовий склад металів та сплавів у зв'язку з їх фізичними та механічними властивостями». Пізніше це визначення розширили словами «в усьому інтервалі температур». Багато авторів наполягають на різницю у поняттях структури взагалі і металографічної структури.

Німецький металознавець Хорст Вашуль визначив металографічну структуру як «доступну для спостереження неозброєним оком або з застосуванням мікроскопу взаємопов'язану конфігурацію областей твердого тіла з однорідною або неоднорідною кристалічною структурою, які відокремлені одна від одної некогерентними поверхнями розділу».

Металографічна структура характеризується типом, формою, розмірами, густиною, розподілом дефектів кристалічних ґрат і поверхонь розділу фаз, що знаходяться термодинамічній рівновазі. Такі дефекти ґратів можуть бути точковими (нуль-вимірними), лінійними (одновимірними), поверхневими (двовимірними), об'ємними (тривимірними).

Дослідження мікроструктури зразків з різними за складом та будовою силіцидними покриттями на молібдені виконані з застосуванням металографічних мікроскопів МИМ-8 та Метам Р-1, а також растрового електронного мікроскопу JEOL JSM-840 та іонно-електронного мікроскопу QUANTA 200.

Шліфи готували за стандартними методиками. Для виявлення мікроструктури при проведенні оптичної металографії травники підбирали експериментально. Основою травників були азотна або плавикова кислоти з додаванням інших інгредієнтів.

За необхідності для ідентифікування силіцидних фаз, вивчення складу та концентрації хімічних елементів застосовували рентгенівські методики.

Найпростішим варіантом мікроструктури дисиліцидного покриття на молібдені є так звана стовбчаста структура дисиліцидного шару (рис. 2 - 4). Така структура утворюється при формуванні дифузійних силіцидних шарів відпалом у порошку кремнію у вакуумі (парофазний метод).

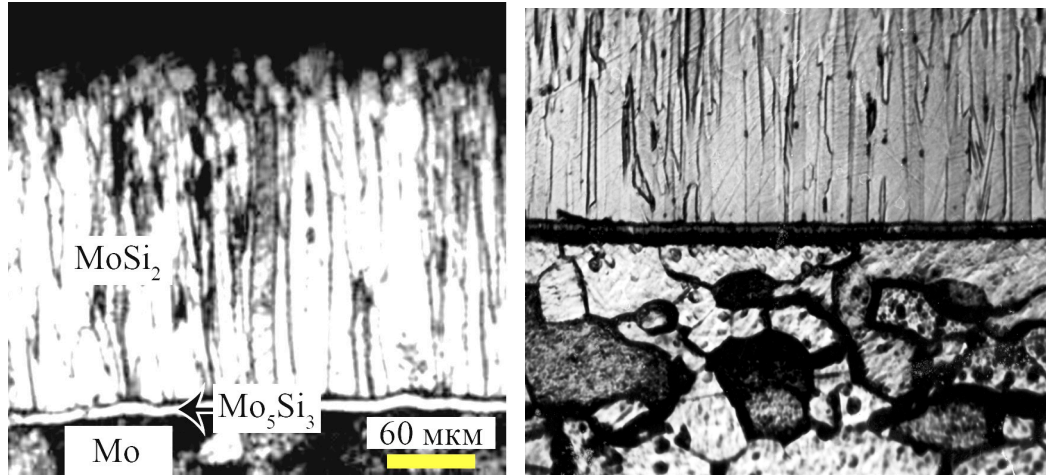


Рисунок 2 – Мікроструктура силіцидного покриття, сформованого парофазним методом на молібдені, МІМ-8

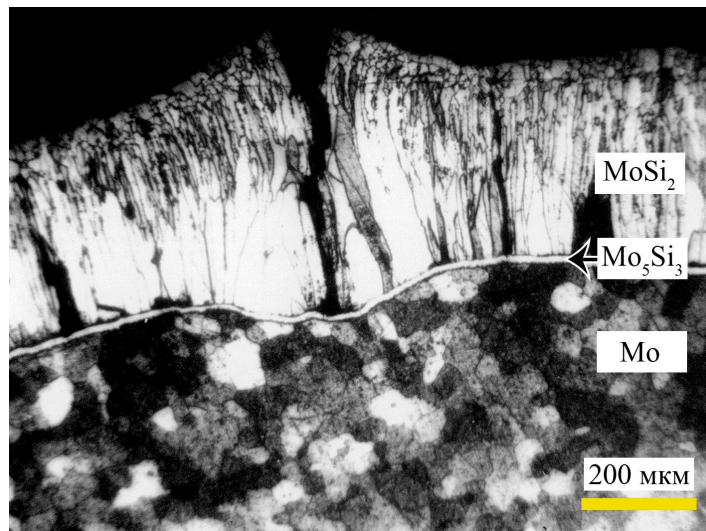


Рисунок 3 – Глибока тріщина в силіцидному покритті, сформованому парофазним методом на молібдені, МІМ-8

Зображення добре ілюструють шар дисиліциду молібдену, утворений витягнутими кристалітами, які мають форму, наближену до циліндрів або витягнутих еліпсів. Розміри цих кристалітів дуже різняться у різних напрямках: перпендикулярно до металевої підкладки довжина кристалітів складає більше 100 мкм, а у напрямку вздовж границі розділу з підкладкою

ширина (переріз діаметру кристаліта) не перевищує 10 - 20 мкм. Значна частка кристалітів мають довжину, яка наближається до товщини всього покриття.

Під верхнім прошарком покриття добре помітний тонкий прошарок іншої фази, а саме проміжного силіциду  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Товщина цього прошарку не перевищує 10 мкм і на оптичному мікроскопі кристалітна структура цієї фази не спостерігається.

Одним з варіантів прискореного формування силіцидних покриттів є так званий активований спосіб, при якому до порошку кремнію додають декілька (до 5) відсотків галогенідів (найчастіше фторидів або хлоридів), а відпал здійснюють або у вакуумі, або у повітрі у герметизованих контейнерах.

Структура таких дисиліцидних шарів дещо інша. При більших збільшеннях (рис. 4) можна помітити, що дисиліцидний шар не є однорідним. Приповерхнева зона утворена не стовбчастими зернами, а зернами, розміри яких у різних напрямках різняться мало, тобто ці зерна є більшою мірою рівноосними (рис. 4, б, зона 1).

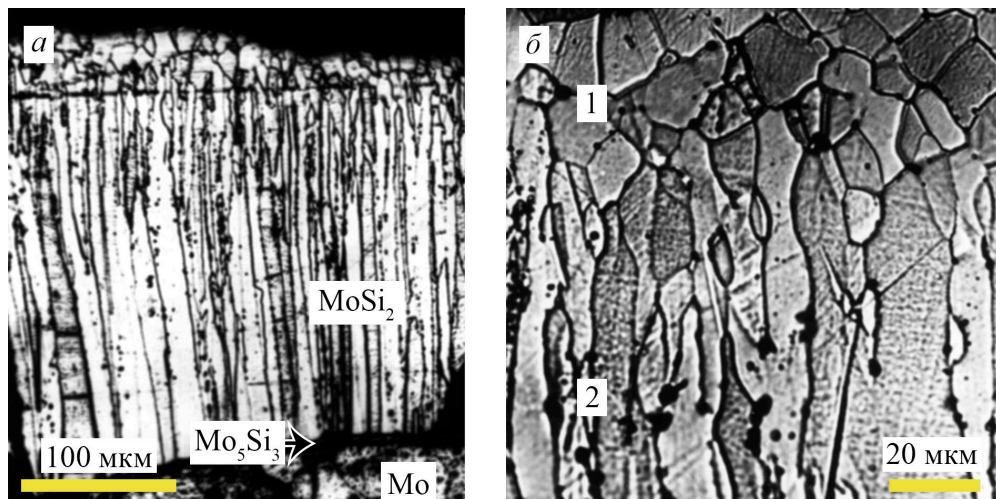


Рисунок 4 – Мікроструктура силіцидного покриття, сформованого активованим методом на молібдені: а – загальний вигляд; б – біля поверхні (1) та в глибині (2)

Середній розмір приповерхневих кристалітів становить 10 – 15 мкм, хоча є певна частка як дрібніших, так і більших зерен, але ця частка не перевищує 20 % від загальної кількості.

Зазначимо, що на підставі характеристик подібної двошочної мікроструктури силіцидного шару можна обґрунтувати основний напрямок дифузії елементів та хід реакційної дифузії. На початковій стадії насичення відбувається активна доставка кремнію у паровій фазі до поверхні металу, далі кремній реагує з молібденом з утворенням силіциду. Після утворення суцільної силіцидної плівки певної товщини (принаймні, декілька мікрометрів) кінетика процесу змінюється. Для прирощення товщини шару необхідно мати надлишок кремнію на внутрішній границі, це досягається шляхом дифузії кремнію через утворений силіцидний прошарок. Лімітуючим чинником стає саме дифузія, причому головна роль належить кремнію, внесок зустрічної дифузії молібдену практично не впливає на перебіг процесу.

За наявності певних відмінностей у наведених на рис. 2 – 4 мікроструктурних зображеннях багато спільних рис, головною з яких, беззаперечно, є стовбчаста форма кристалітів  $\text{MoSi}_2$ .

Електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури дисиліцидного покриття дають можливість краще вивчати його дефектність (рис. 5).

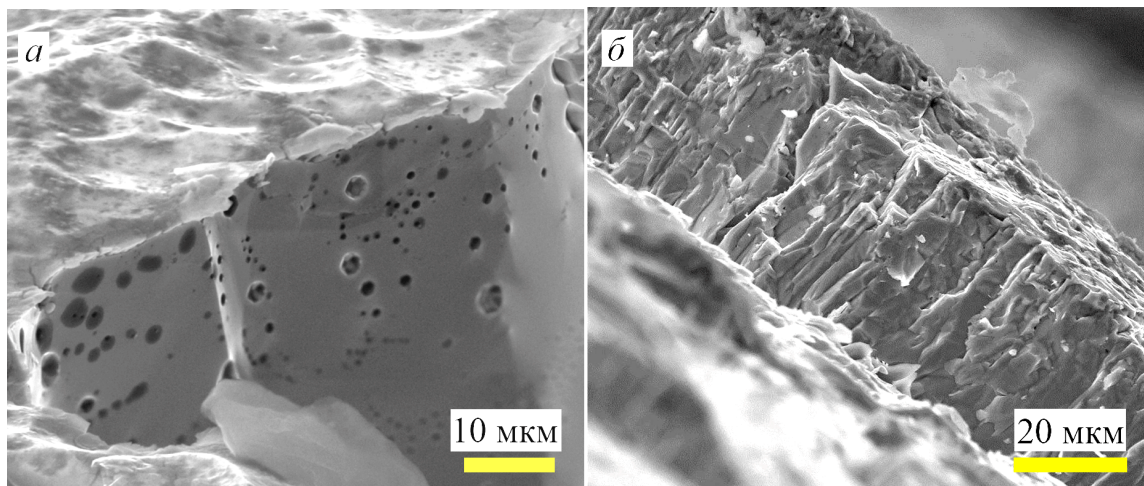


Рисунок 5 – Дефектність дисиліцидного покриття малої товщини:

а – поруватість; б – утворення наскрізної тріщини, Quanta 200

Змінюючи технологічні параметри технологічного процесу формування силіцидних покриттів, можна коригувати фазовий склад покриття та його будову.

Так, використовуючи насичуючу суміш з порошку дисиліциду молібдену, можна створити покриття на основі проміжного силіциду  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  (рис. 6 – 9).

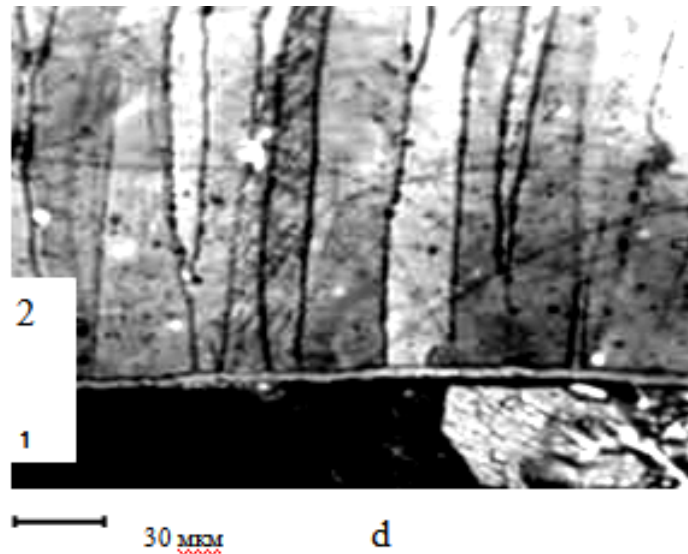


Рисунок 6 – Шар проміжного силіциду  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$   
(вакуумний парофазний метод)

Зображення свідчить, що шар силіциду  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  має стовбчасту структуру, при цьому стовбури здебільшого є циліндричними з діаметром циліндра біля 30 мкм, висота циліндрів перевищує величину 100 мкм. По вертикальних границях кристалітів помітні ланцюгові накопичення пор малого розміру. Між основним шаром покриття та молібденовою основою утворився дуже тонкий прошарок нижчого силіциду  $\text{Mo}_3\text{Si}$  (товщина не більше 5 мкм).

При активованому формуванні покриття складу  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  значно зростає швидкість насичення, при цьому змінюється вигляд границі між молібденом та силіцидною фазою, границя стає хвилястою (рис. 7). При великих збільшеннях добре видно прошарок фази  $\text{Mo}_3\text{Si}$  між підкладкою металу та проміжним силіцидом (рис. 8).

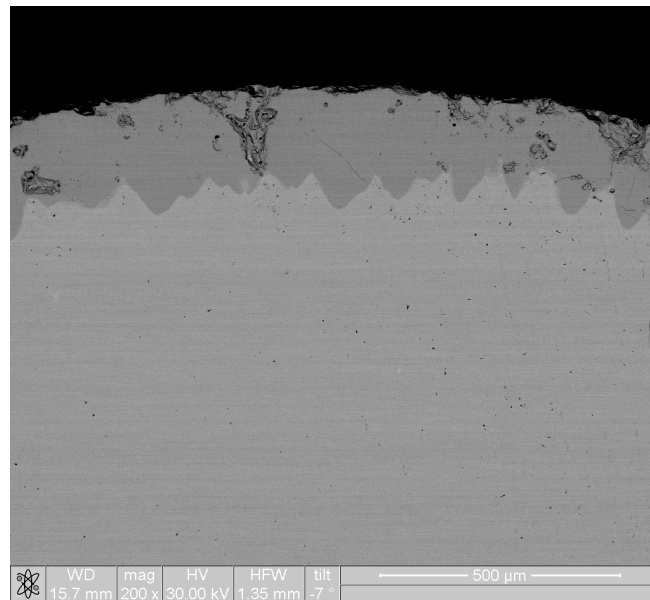


Рисунок 7 – Покриття складу  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , сформоване активованим методом

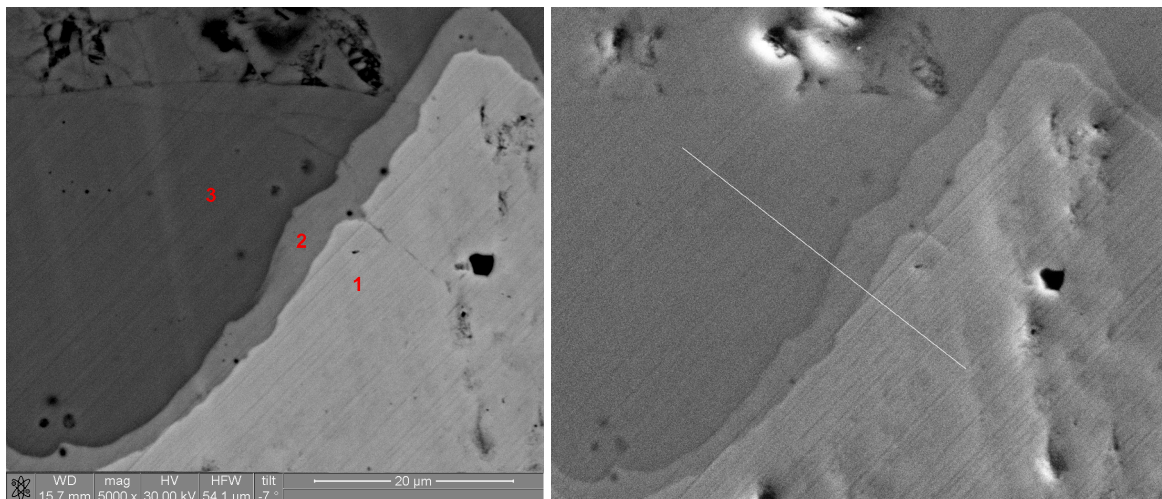


Рисунок 8 – Силіцидне покриття, сформоване активованим методом, склад:

1 – молібденова підкладинка. 2 – фаза  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , 3 – фаза  $\text{Mo}_5\text{Si}$

Проведений елементний аналіз складу покриття (рис. 9, рис. 8, праворуч – лінія вимірювання спектру) підтвердила фазовий склад покриття та наявність на поверхні зразка технологічних домішок вуглецю (дифузійний відпал у масляному вакуумі) та кисню (окислення поверхні зразка під час перебування у повітрі).

Спектральні лінії (рис. 9) фіксують помітну зміну концентрацій молібдену та кремнію при переході через фазовий кордон.

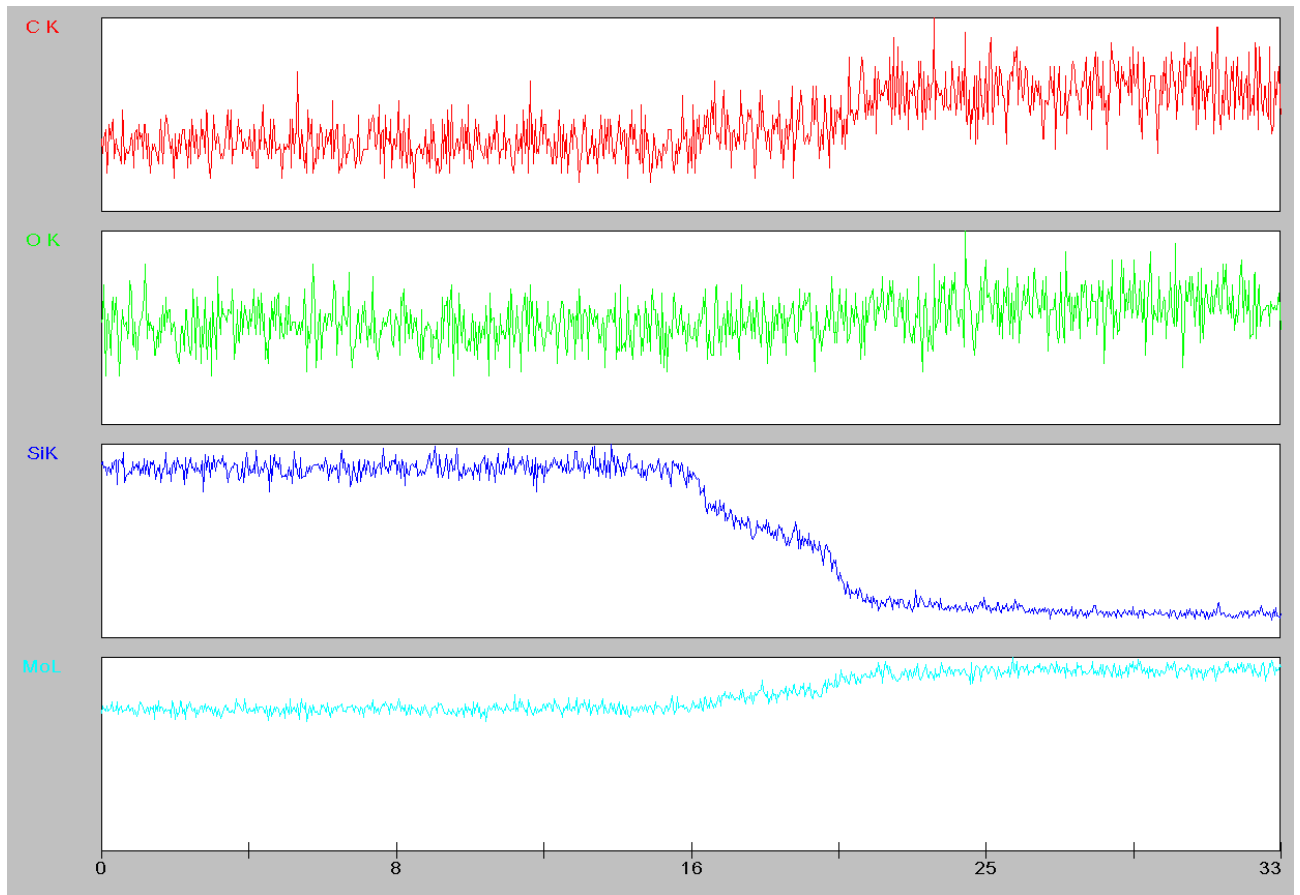


Рисунок 9 – Елементний аналіз складу покриття

На деяких зображеннях добре помітно зону твердого розчину кремнію в молібдені (рис. 10, світла зона під покриттям).

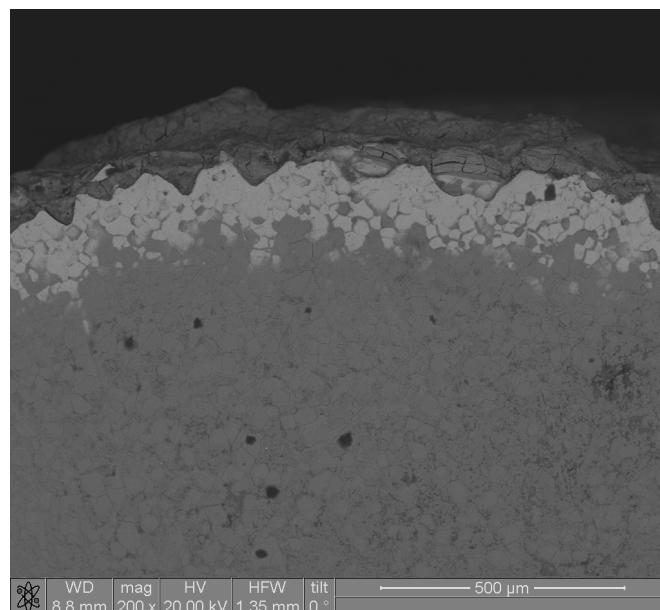


Рисунок 10 – Силіцидне покриття  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , сформоване активованим методом, світла зона – твердий розчин Si у Mo

Зона твердого розчину характеризується поступовою (не стрибкоподібною) зміною концентрації кремнію в зразку, що добре ілюструють рентгенівські спектри (рис. 11).

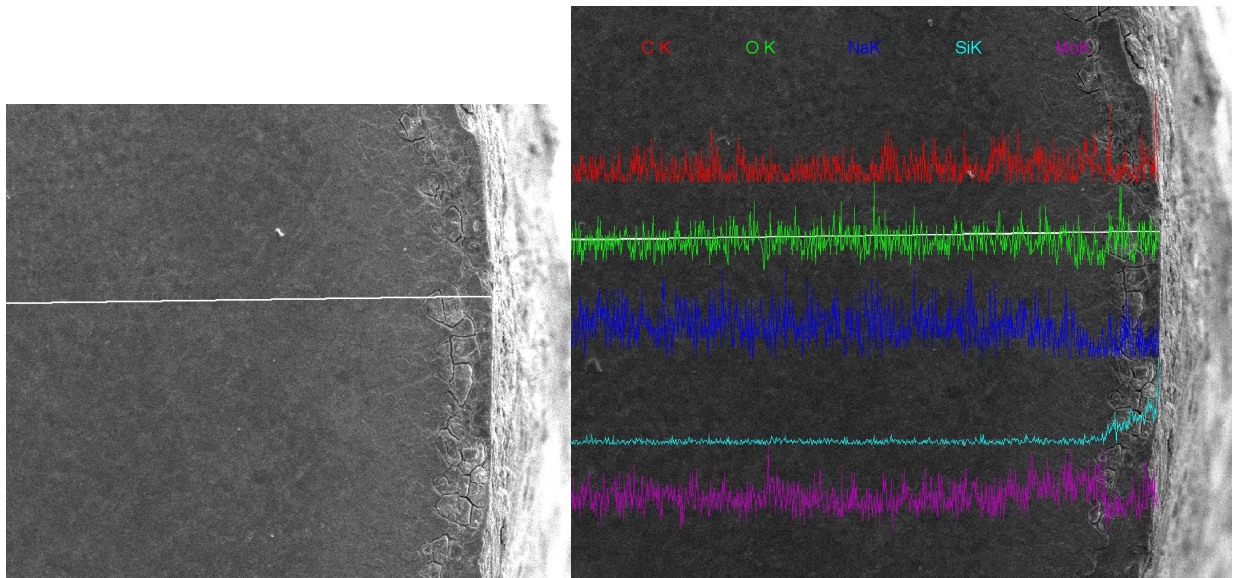


Рисунок 11 – Зміна концентрації елементів у зразку з покриттям  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$

Покриттям зі значно кращими експлуатаційними характеристиками виявилось так зване комплексне покриття, побудоване всіма силіцидними фазами молібдену (рис. 12 – 14), хоча через малість товщини фази  $\text{Mo}_3\text{Si}$  практично можна казати про функціональне покриття складу  $\text{MoSi}_2 + \text{Mo}_5\text{Si}_3$

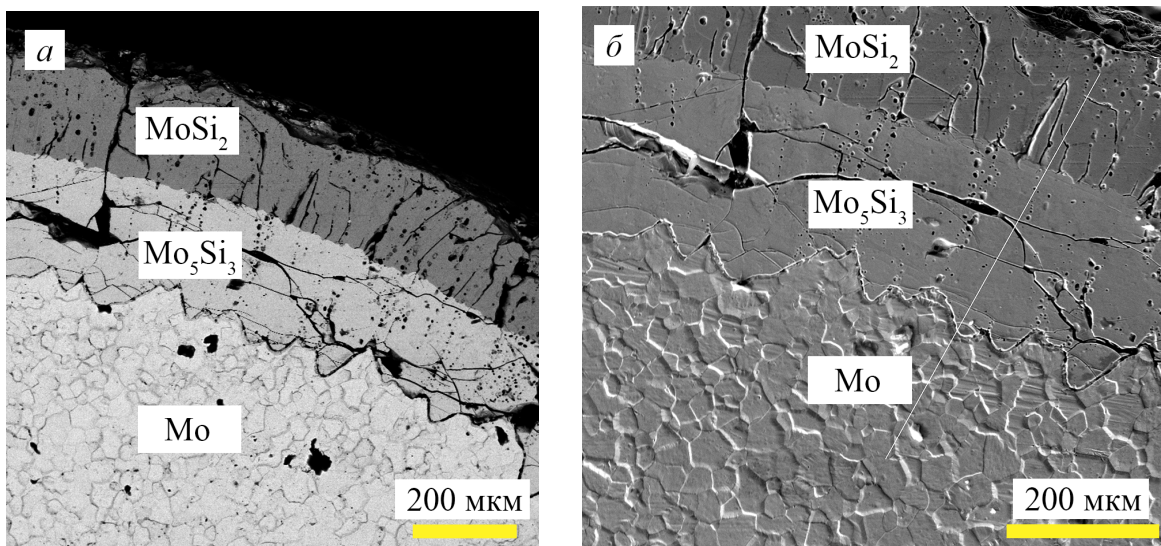


Рисунок 12 – Комплексне силіцидне покриття на молібдені:  
а – мікроструктура (композиційний контраст); б - морфологія поверхні поперечного шліфу (топографічний контраст), Quanta 200

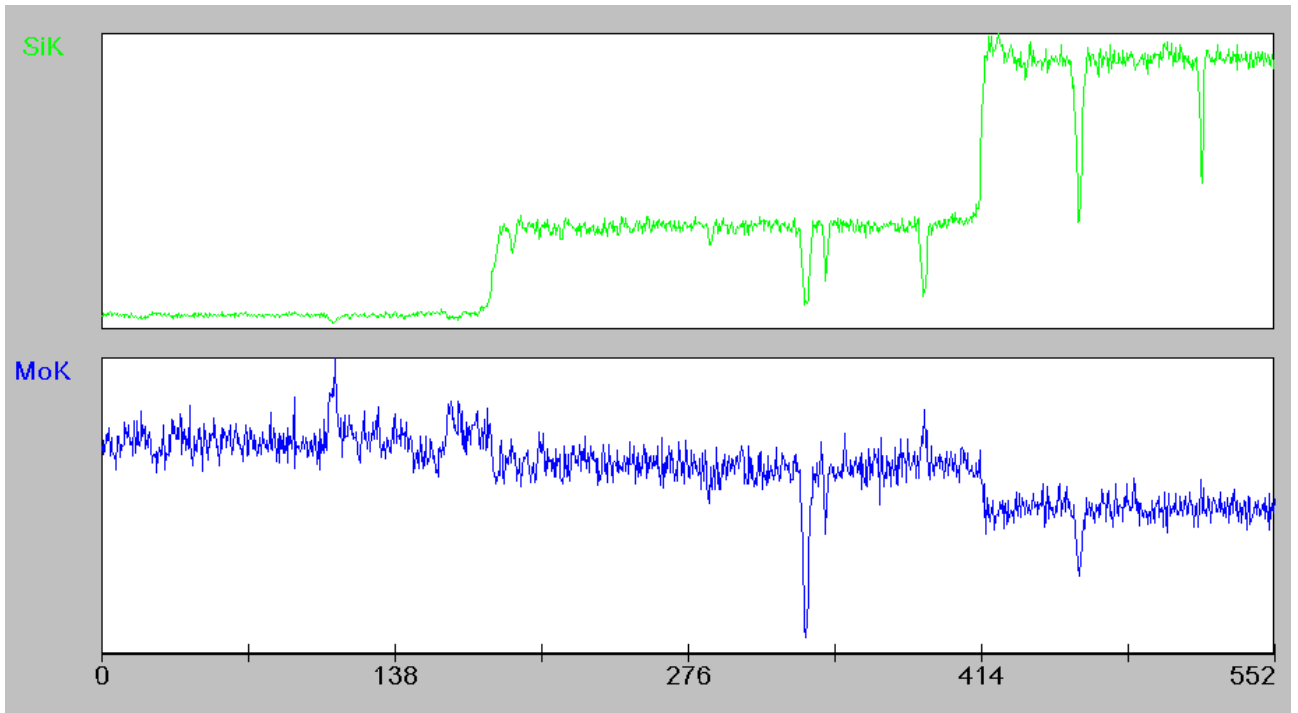


Рисунок 13 – Зміна концентрації молібдену та кремнію у комплексному силіцидному покритті на молібдені  $\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{MoSi}_2$

## ВИСНОВКИ

1. Серед розглянутих сфер застосування та типів силіцидних матеріалів для аналізу та дослідження обрано силіцидні функціональні покриття на молібдені.
2. На основі аналізу рівноважної діаграми стану кремній – молібден визначено силіцидні фази, що можуть утворюватися при дифузійному контакті зазначених хімічних елементів, а саме – твердий розчин Si в Mo, вищий силіцид  $\text{MoSi}_2$ , проміжний силіцид  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , нижчий силіцид  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . При наступному металографічному аналізі всі ці фази виявлені та ідентифіковані рентгенівськими методиками.
3. Зафіксовано та продемонстровано подібності та розбіжності у структурі покриттів на основі різних силіцидів. Зафіксовані різні види кристалітної будови силіцидів: стовпчаста структура, рівноосна структура. Такі типи будови кристалітів зафіксовані у фазах  $\text{MoSi}_2$  та  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ .
4. Рентгенівськими спектрами підтверджено зміну концентрацій кремнію та молібдену при переході через фазові межі.
5. Визначено деякі закономірності впливу технологічних чинників процесів формування покриттів на їхній структурно-фазовий стан.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Strong A. Brent. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications / A. Brent Strong – Dearborn, Michigan : Society of manufacturing engineers, 2008 – 620 p.
2. Proceedings of the Engineering Foundation High Temperature Structural Silicides Conference 25-29 May 1998, Hyannis, Massachusetts. - Special Issue of Materials Science & Engineering. – 1999. – V. A261 - 308 p.
3. Hönigschmid O. Über das Molybdänsilicid  $\text{MoSi}_2$ , das Wolframsilicid  $\text{WSi}_2$  und das Tantalilicid  $\text{TaSi}_2$  / O. Hönigschmid // Monatsh. Chem. – 1907. – V. 28. – P. 1017-1028.
4. Kanthal, Swed. Patent 155, 836, 1953.
5. Erdoes E. Investigation of surface layers of gas turbine alloys / E. Erdoes // Internal Report. - Dec. 1971.
6. Tatemoto K. Silicide coating on refractory metals in molten salt / K. Tatemoto, Y. Ono, R. O. Suzuki // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 2005. - V. 66. - № 2-4 [Special Issue]. - P. 526-529.
7. Gac F.D. Feasibility of a Composite of SiC Whiskers in an  $\text{MoSi}_2$  Matrix / F.D. Gac, J.J. Petrovic // J. Am. Ceram. Soc. – 1985. – V. 68 [8]. - P. 200-201.
8. Development of  $\text{MoSi}_2$ -SiC Component for Satellite Launch Vehicle / G.P. Khanna, A.K. Jha, S.G. Kumar, et al. // ISRN Metallurgy. – 2012. - ID 670389, 6 p.
9. Petrovic J.J. Toughening Strategies for  $\text{MoSi}_2$ -Based High Temperature Structural Silicides / J. J. Petrovic // Intermetallics. – 2000. - № 8. –P. 1175-1182.
10. Kessels M.J.H. Interfaces in soft x-ray multilayer mirrors [Електронний ресурс] / M.J.H. Kessels / Thesis - Електрон. дан. - University of Twente, Netherlands, 2005. - 107 p. – Режим доступу : [http://doc.utwente.nl/50292/1/thesis\\_Kessels.pdf](http://doc.utwente.nl/50292/1/thesis_Kessels.pdf), вільний.
11. High Temperature Structural Silicides // Pros. of the First High Temperature Structural Silicides Workshop, USA, 1991 - Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1992. - 278 p.

12. A.K.Vasudevan, J.J.Petrovic. A Comparative Overview of Molybdenum Disilicide Composites // Pros. of the 1<sup>st</sup> HTSS , 1992. - P. 1-17.
13. Chart T.G. Special Points of the Mo-Si System / T.G. Chart // Met. Sci. – 1974. – V. 8. – P. 344 - 348..
14. Kudielka H. Disilizidsysteme / H. Kudielka, H. Nowotny // Monatsh. Chem. – 1956. – V. 87 [3]. – P. 471-482.
15. Gokhale A.B. The Mo-Si (Molybdenum-Silicon) System / A.B. Gokhale, G.J. Abbaschian // J. Phase Equilibria. - 1991. - V.12. - № 4. – P. 493-498.
16. Nowotny H. Untersuchungen der Teilsysteme Aluminium -TiSi<sub>2</sub>, -ZrSi<sub>2</sub>, -MoSi<sub>2</sub> und -WSi<sub>2</sub> / H. Nowotny, H. Huschka // Monatsh. Chem. - 1957. – V. 88 [4]. – P. 494-501.
17. Samsonov G. V. Protective coatings on metals. ConsultantsBureau, 1969. 129 p.
18. Дзядикевич Ю. Шляхи підвищення жаростійкості виробів із тугоплавких металів від високотемпературного окислення / Ю. Дзядикевич // Українська наука: минуле сучасне, майбутнє : Збірник наукових праць. – Терноп. нац. екон. ун-т. – 2008. – Вип. 13. – С. 20-28.
19. Vasudevan A.K. A Comparative Overview of MoSi<sub>2</sub> Based Composites / A.K. Vasudevan, J.J. Petrovic // Materials Science & Engineering – 1992. – V. A155. – P. 1-17.
20. M. Maloney, R. Hecht. Development of Continuous-fiber-reinforced MoSi<sub>2</sub>-base Composites // Pros. of the 1<sup>st</sup> HTSS , 1992. - P. 19-31.
21. Литовченко С.В. Параметри утворення фаз у дифузійних силіцидних покриттях. Задача та крайові умови / С.В. Литовченко // Вісник Національного технічного ун-ту «ХПІ» : зб. наук. праць. – 2008. - №33. - С. 95 - 102.
22. Литовченко С.В. Розрахунок швидкостей перерозподілу фаз у дифузійних силіцидних покриттях при їхній експлуатації в повітрі / С.В. Литовченко // Вісник Національного технічного ун-ту «ХПІ» : зб. наук. праць. - 2009. - № 36. - С. 83 - 92.
23. J. Schlichting. Molybdenum disilicide as a component of modern high

temperature composites // High Temp. High Press., 1978. - #10. - P. 241

24. Lytovchenko S.V. Silicide coatings structure optimization based on multiscale approach / S.V. Lytovchenko, V.M. Beresnev, V.A. Chyshkala, A.Ye. Dmytrenko, U.S. Nyemchenko, V.V. Burkovska // Physical Surface Engineering. – 2013. – V. 11. - № 3. – P. 293 - 298.
25. Дослідження мікроструктури силіцидів та можливості її регулювання / А.А. Завалішин, С.Ю. Зубова, С.В. Литовченко, Т.С. Маслова, В.О. Чишкала // Вісник Харківського ун-ту. Сер. фізична “Ядра, частинки, поля”. – 2002. - № 569.- вип. 3 (19). - С. 64 - 68.