

СИЛИЦИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МОЛИБДЕНЕ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

С.В. Литовченко¹, В.М. Береснев¹, А.А. Дробышевская², П.В. Турбин³

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

²Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”

³Научный физико-технологический центр МОН МС и НАН Украины (Харьков)
Украина

Поступила в редакцию 05.06.2012

В обзоре изложено современное состояние исследований структуры и свойств силицидных покрытий на молибдене. Приводятся характеристики способов формирования силицидных покрытий и физических свойств системы кремний-молибден. Изложены особенности диффузионного силицирования молибдена из порошковых сред. Приведены структурно-фазовые характеристики диффузионных силицидных покрытий на молибдене и освещены факторы, определяющие деградацию свойств силицидов и эволюцию фазового состояния при высоких температурах.

Ключевые слова: кремний, молибден, покрытия, силициды, термическая стабильность, тугоплавкие металлы.

В огляді викладений сучасний стан досліджень структури і властивостей силіцидних покриттів на молибдені. Приводяться характеристики способів формування силіцидних покриттів і фізичних властивостей системи кремній-молибден. Викладено особливості дифузійного силіціювання молибдену із порошкових середовищ. Наведено структурно-фазові характеристики дифузійних силіцидних покриттів на молибдені та висвітлені фактори, що визначають деградацію властивостей силіцидів і еволюцію фазового стану при високих температурах.

Ключові слова: кремній, молибден, покриття, силіциди, термічна стабільність, тугоплавкі метали.

In this review the current state of research into the structure and properties of silicide coatings on molybdenum is described. Characteristics of methods for forming silicide coatings and physical properties of silicon-molybdenum system are given. Features of the diffusion siliconizing of molybdenum from powder medium are presented. The structural and phase characteristics of diffusion silicide coatings on molybdenum are given and factors determining the degradation of the silicide properties and evolution of phase state at high temperatures are elucidated.

Keywords: silicon, molybdenum, coatings, silicides, thermal stability, refractory metals.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время силициды достаточно широко используются в различных сферах науки и техники для реализации специальных технологических процессов или создания изделий с особыми свойствами [1].

Наибольшее распространение сегодня получили дисилициды тугоплавких металлов, в частности молибдена [2]. Материалы на их основе составляют достойную конкуренцию специальным сплавам, интерметаллидам, керамикам. Это обусловлено рядом преимуществ силицидных материалов: высокой жаростойкостью и термической стойкостью, сохранением достаточных механических характеристик в широком интервале температур, более высокой проводимостью, совместимос-

тью операции получения силицидов с общей технологией изготовления конечных изделий.

Сравнительно новым является использование силицидов в технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем. Наряду с широким применением силицидов благородных металлов (Pt, Pd) силициды тугоплавких металлов (MoSi_2 , TiSi_2 , WSi_2) также используются в качестве электродов затворов и межсоединений в технологии интегральных микросхем, содержащих транзисторные элементы, построенные на переходах в системе металл-окисел-полупроводник (МОП-транзисторы).

Пленки тугоплавких металлов недостаточно устойчивы к высокотемпературной обработке в окисляющих средах, а также к воздей-

ствию 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 величины удельного сопротивления поликристаллического Si, и силициды могут окисляться до образования непрерывного изолирующего слоя SiO_2 .

Молибден традиционно считается достаточно неудобным материалом при изготовлении приборов. Это объясняется большим различием коэффициентов термического расширения этого металла и кремния, что приводит к образованию микротрещин или отслаиванию. Тем не менее, дисилицид молибдена широко используется в разработках запоминающих устройств и других элементов. Высота барьера Шоттки между молибденом и кремнием относительно низкая (~0,63 эВ), а наиболее легкоплавкая эвтектика согласно равновесной диаграмме состояния все же достаточно высокотемпературная (1400 °С между молибденом и дисилицидом, рис. 1), именно поэтому дисилицид молибдена представляет собой интерес в силовых приборах, где имеют место высокие температуры.

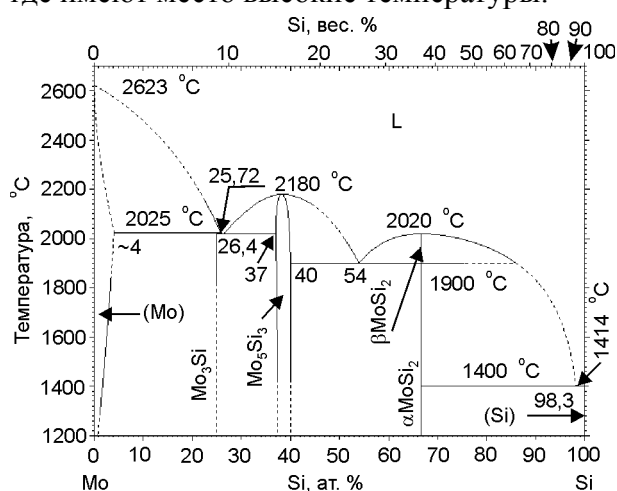


Рис. 1. Фазовая диаграмма кремний-молибден [5].

Жаростойкость силицидных покрытий в окислительных средах объясняется их способностью к пассивированию за счет формирования поверхностной окисной пленки. Ка-

чество этой пленки – ее сплошность, плотность, малый коэффициент диффузии кислорода и способность к самозалечиванию – определяют защитные свойства силицидных покрытий [2, 3]. Существенное значение имеет также способ нанесения покрытия.

подавляющее большинство работ, посвященных изучению функциональных покрытий на основе силицидов молибдена, 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.

ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ КРЕМНИЙ-МОЛИБДЕН

Системе молибден-кремний исследователями уделяется достаточное внимание. Естественно, что заметная часть работ посвящена построению и изучению равновесной диаграммы состояния этой системы [4 – 9].

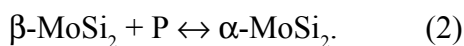
Согласно диаграмме состояния молибден-кремний (рис. 1) в этой системе присутствуют три соединения: дисилицид молибдена $MoSi_2$, низшие силициды молибдена Mo_5Si_3 и Mo_3Si .

Растворимость кремния в твердом молибдене составляет 3,35 ат.% при 2093 К и 9 ат.% при 2298 К. Область твердых растворов на основе соединения Mo_3Si практически отсутствует.

В системе реализуется три эвтектики:
– Mo_3Si - Mo_5Si_3 при 26,4 ат.% кремния и температуре 2293 К;
– Mo_5Si_3 - $MoSi_2$ при 54 ат.% кремния и температуре 2173 К;
– $MoSi_2$ -Si при 98,5 ат.% кремния и температуре 1673 К.

Кроме того, при температуре 2123 К имеются эвтектоида:

β - $MoSi_2 \leftrightarrow Mo_5Si_3 + \alpha$ - $MoSi_2$ (1)
и при 2173 К перитектика:



Силицид Mo_3Si образуется при 2298 ± 20 К по перитектической реакции. Температура плавления силицида Mo_3Si_3 равна 2453 ± 20 К, ширина области гомогенности при 1970 К – от 37 до 40,35 ат.% кремния.

Дисилицид молибдена плавится при 2293 ± 20 К, область гомогенности – от 65,8 до 66,7 ат.% кремния.

По данным [10] область гомогенности MoSi_2 , полученного методом диффузионного насыщения в вакууме, может составлять несколько процентов и имеет тенденцию к увеличению с повышением температуры силицирования. Перепады концентрации элементов составляют: для Si = $2,52 \pm 0,5\%$; для Mo = $2 \pm 0,5\%$.

Силицид Mo_3Si имеет кубическую структуру типа $A1_3$ с периодом $a = 0,4890 \pm 0,0002$ нм. Упаковка структуры – плотнейшая или близкая к ней.

Большая компактность решетки подчеркивает металлический характер связи Mo-Si, однако в фазах существуют также и ковалентные связи между металлическими атомами [11].

Силицид Mo_3Si_3 принадлежит к пространственной группе $D184h\text{-I4/mcm}$ и имеет объемно-центрированную тетрагональную решетку ($a = 0,9643$ нм, $c = 0,495$ нм, $c/a = 0,5087$), которая легко сдвигается к гексагональной структуре, особенно в присутствии примесей. В элементарной ячейке Mo_3Si_3 содержится 20 атомов молибдена и 12 атомов кремния. Атомы кремния в решетке образуют прямолинейные цепи. К структурным особенностям этого силицида молибдена можно отнести следующие [12]:

– параметр решетки a существенно превосходит c ($c/a \sim 0,5$), что нетипично для других высокотемпературных интерметаллидов, включая дисилицид молибдена;

– решетка не имеет плотноупакованных плоскостей, которые, например, есть в дисилициде;

– цепочки Si-Mo-Si расположены по направлениям (100) и (010), а в дисилициде – (001);

– межатомные силы связи в цепочках Si-Mo-Si больше, чем в цепочках Mo-Mo и Si-Si.

Дисилицид молибдена MoSi_2 претерпевает аллотропическое превращение в темпера-

турном интервале 1850 – 1900 °С [8] (по некоторым данным 1700 – 1850 °С [13]).

Низкотемпературная разновидность $\alpha\text{-MoSi}_2$ имеет объемно-центрированную тетрагональную структуру, структурный тип C11b, пространственная группа $D174h\text{-I4/mmm}$, параметры решетки $a = b = 0,3202$ нм, $c = 0,7852$ нм, $c/a = 2,452$. По данным [14] $a = b = 0,3198$ нм, $c = 0,7859$ нм, $c/a = 2,457$, а расстояние между внутренними слоями атомов кремния составляет 0,2618 нм.

Низкотемпературная форма $\alpha\text{-MoSi}_2$ в элементарной ячейке содержит 2 атома молибдена и 4 атома кремния. Атомы Si образуют каркас, в пустотах которого располагаются атомы Mo. Структуру можно также рассматривать состоящей из слоев, параллельных плоскости (010) с плотнейшей гексагональной упаковкой. Слои чередуются в порядке АВ АВ..., слой В смещен в направлении оси X на $a/2$. Кратчайшее расстояние Mo-Si равно $c/3$. Цепочки атомов кремния образуют зигзаги, проходящие через призмы Mo параллельно осям X и Y. Выступы цепей направлены навстречу, расстояния между атомами Si в выступах и в цепочках равны, т. е. создается трехмерный каркас из кремния.

Высокотемпературный $\beta\text{-MoSi}_2$ имеет гексагональную структуру с параметрами: $a = 0,4642$ нм, $c = 0,6529 \pm 0,0005$ нм, $c/a = 1,406$, пространственная группа $D46h\text{-P622}$. Граница MoSi_2 со стороны Mo расположена при $67 \pm 1,0\%$ (ат.) [15].

В дисилициде связь между Mo и Si гораздо сильнее, чем между Si и Si [14]. Структурные особенности силицидов молибдена обобщены в табл. 1, а структура представлена на рис. 2.

Таблица 1

Кристаллохимические характеристики силицидов молибдена

Соединение	Сингония	Параметры решетки, нм			c/a	Плотность рентгеновская, г/см ³
		a	b	c		
Mo_3Si	Куб.	0,489	–	–	–	8,968
Mo_3Si_3	Тетр.	0,9642	–	0,495	0,5087	8,213
$\alpha\text{-MoSi}_2$	Тетр.	0,3202	–	0,7852	2,452	6,267
$\beta\text{-MoSi}_2$	Гекс.	0,46422	–	0,6529	1,406	6,26

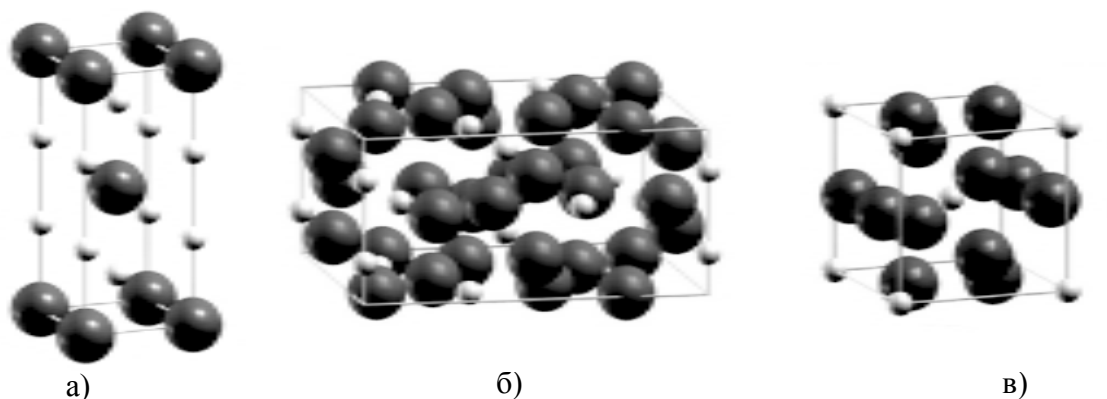


Рис. 2. Структура силицидов молибдена: а) – α - MoSi_2 , б) – Mo_5Si_3 , в) – Mo_3Si ; светлые – атомы Si, темные – атомы Mo.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПОСОБОВ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Существует достаточно много разнообразных методов формирования функциональных силицидных покрытий. Способы синтеза силицидов во многом определяются назначением, структурно-фазовым состоянием, геометрическими и прочими параметрами конечных изделий.

В зависимости от направления исследований и области научных интересов покрытия подразделяют на группы по различным признакам, например:

- по методам и способам получения (химические, гальванические диффузионные, плазменные, детонационные);
- по составу покрытия (силицидные, боросилицидные, карбосилицидные и т. д.);
- по структуре (однофазные, многофазные, однослойные, многослойные, комбинированные, комплексные);
- по решаемой технологической задаче (износостойкие, жаростойкие и термостойкие, высокотемпературные, коррозионностойкие, электротехнические и т. п.).

Как внутри групп, так и между ними нет зачастую четкой границы, что только усложняет правильный выбор.

В монографии [20] тугоплавкие силицидные покрытия подразделяются на четыре группы: диффузионные, детонационные, плазменные, комбинированные. В основу классификации положен единый принцип – различие видов поступления материала покрытия на поверхность основного материала. Выделены две большие группы: контактные ме-

тоды (где есть контакт защищаемого материала с элементами покрытия, находящимися в любой фазе – газовой, твердой, жидкой) и неконтактные или химические методы (материал покрытия поступает в связанном виде – в виде химических соединений). Однако такая классификация также допускает неоднозначность толкования. Например, при активированном галогенами силицировании тугоплавких металлов в порошковых насыщающих средах [21] реализуется как контактный метод (т.е. имеется непосредственный контакт поверхности обрабатываемого материала с кремнием), так и химический метод (материал покрытия – кремний поступает к поверхности насыщения в виде химических соединений – хлоридов, фторидов, иодидов кремния).

Основой классификации, предложенной авторами работ [22, 23], является физико-химическая характеристика активной фазы или среды, содержащей диффундирующий элемент. Классификация удобна для термодинамической оценки процесса получения покрытия, она позволяет оценивать влияние насыщающей среды на параметры покрытия и проводить изучения механизма формирования покрытия, с учетом уноса компонентов насыщающего конструкционного материала в среду, т.е. наиболее приемлема при анализе теоретических вопросов получения материалов при диффузионном взаимодействии реагентов.

Сравнительно полная классификация методов и способов нанесения покрытий приведена в работе [24], в которой основой систематизации является характеристика физико-

химических процессов и явлений, происходящих при формировании покрытий с учетом вида среды, внешнего механического или электрического воздействия. Предложены следующие основные методы:

1. Химико-термический метод – заключается в формировании покрытий из различных насыщающих сред путем диффузионного насыщения (диффузионные покрытия).
2. Механический метод – объединяет способы, при которых велико влияние адгезионного взаимодействия в случае установления контакта между материалом покрытия и основы (плакирование, напыление).
3. Химический метод – осуществляется в специальных средах, которые содержат химические соединения элементов покрытия и различные добавки, чаще всего инертные.
4. Электрохимический метод – заключается в нанесении покрытия в результате процессов электрохимического выделения компонентов покрытия в виде ионов из электролитов (гальванические растворы, расплавы солей) или газовой фазы при пропускании электрического тока от внешнего источника.

В настоящее время перечисленные методы совершенствуются, новое аппаратное оформление часто приводят к возникновению и развитию оригинальных технических вариантов того или иного способа. Ряд усовершенствований направлен на расширение круга диффузионных покрытий и интенсификации процессов их формирования, различные методики подробно изложены в литературе и допускают дальнейшую модификацию.

Плазменные, ионно-плазменные методы, различные виды напыляемых покрытий достаточно широко представлены в научной литературе и здесь мы на них останавливаться не будем. Отметим лишь, что, в частности, технологические признаки при классификации методов получения покрытий напылением использованы в работе [25]. Предложено подразделить покрытия по назначению: защитные для повышения долговечности и надежности в агрессивных средах, контактные для повышения работоспособности пар трения и герметизации, специальные для придания поверхности особых физических свойств (например, оптических или электрических), декоративные.

Весьма распространено получение силицидов при реакционной диффузии кремния в металлическую подложку. Большинство способов и методов диффузионного насыщения рассмотрены в классификации на основе фазового состояния насыщающей среды [22, 23].

При формировании толстослойных силицидных покрытий на тугоплавких металлах чаще всего используются химико-термические методы, из которых можно выделить:

- шликерную технологию (твердофазный метод);
- жидкофазное силицирование;
- циркуляционное силицирование из газовой фазы;
- активированное силицирование из газовой (паровой) фазы;
- вакуумное насыщение из паровой фазы.

Шликерный метод привлекает своей простотой. Недостаток этого метода – высокая пористость покрытия и плохое сцепление с основой. Для увеличения плотности покрытия и его адгезии производят дополнительный диффузионный отжиг или оплавление покрытия. Существенно улучшает качество покрытия, нанесенного данным способом, введение в шликер различных добавок.

Способ оплавления или наплавления трудно применим для непосредственного нанесения силицидного слоя из-за высоких температур плавления силицидов. Однако оплавление силицидных покрытий с целью их уплотнения и герметизации возможно осуществить, например, электронным пучком [26]. Особенность данного технологического приема заключается в очень большой концентрации энергии в сравнительно тонких слоях силицидного покрытия, что приводит к резкому уплотнению защитного слоя и повышению его антикоррозионной стойкости. Хотя такая обработка и обеспечивает получение высококачественных покрытий, однако ее технологичность явно недостаточна для широкого применения и тем более для промышленного использования. Главной задачей здесь видится существенное упрощение аппаратуры и повышение ее надежности.

Гораздо шире распространены силицидные покрытия диффузионного типа. Они об-

разуются в результате диффузионного насыщения кремнием поверхности металла. Формирование покрытия происходит путем преимущественной реакционной диффузии кремния сквозь образующиеся силицидные слои.

Основные методы создания диффузионных покрытий – жидкофазное силицирование и газофазное силицирование.

Жидкофазное диффузионное силицирование как электролизное, так и неэлектролизное характеризуется высокой скоростью. Процесс проводят в нейтральных расплавах, которые предотвращают взаимодействие обрабатываемого изделия с окружающей средой.

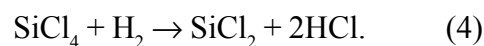
Достаточно известен способ силицирования в расплавах меди с добавлением кремния [27]. В этом случае медь защищает молибден или другой металл от окисления и одновременно обеспечивает перенос кремния через жидкую фазу к реакционной поверхности. Коэффициенты диффузии кремния в таких силицидах намного превосходят таковые для газофазного метода [28].

Газофазные методы диффузионного силицирования получили большое распространение как более технологичные, простые в реализации, а также позволяющие получать более качественные покрытия.

Известен метод с пространственным разделением источника кремния и покрываемого изделия, в котором в качестве газа-переносчика используется галогенид кремния [29]. Установка имеет сообщающиеся между собой высокотемпературную и низкотемпературную камеры. В высокотемпературной камере находится порошок кремния, а в другой камере – покрываемое изделие. Когда в установку подают галоген кремния SiCl_4 , то в области более высоких температур протекает реакция образования субхлоридов кремния:



Образующиеся субхлориды поступают к изделию в низкотемпературную камеру, где диспропорционируют по реакции, обратной (3), на SiCl_4 и кремний. Взаимодействие последнего с металлом приводит к образованию диффузионного покрытия. Подача в установку водорода может ускорить в сравнении с реакцией (3) процесс диффузионного насыщения за счет большего выхода SiCl_2 по реакции:



Целесообразно и экономически выгодно осуществлять указанные процессы циркуляционным способом, когда изделие и кремний находятся в разных частях замкнутого газопровода, по которому циркулирует образовавшийся галогенид. Значительная интенсификация процесса достигается при использовании тлеющего разряда [30]. К сожалению, метод мало эффективен для получения покрытия на крупногабаритных изделиях и достаточно сложен.

Оригинальный способ силицирования с регулируемой скоростью доставки кремния предложен в работе [31]. Регулирование скорости доставки кремния к поверхности образца при силицировании из паровой фазы в вакууме позволяет повысить температуру силицирования выше эвтектической и увеличить скорость роста слоя.

Газофазное силицирование порошковым методом отмечается наибольшей простотой и удобством. Более подробно эти методики будут рассмотрены в следующем разделе.

Метод получения покрытия в кипящем слое [32, 33] является одним из наиболее интересных способов силицирования в порошковых смесях. Он обеспечивает одновременный нагрев покрываемых деталей, что приводит к быстрому и равномерному росту толщины диффузионного слоя по всей поверхности обрабатываемых изделий. Технология кипящего слоя удобна для осуществления процесса одновременного насыщения несколькими элементами, то есть для получения комплексных защитных покрытий.

При оценке эффективности различных методов нанесения покрытий необходимо учитывать ряд принципиальных, но различных по своей сущности критериев, характеризующихся индивидуальным набором параметров.

Следует выделить:

- возможность создания оптимальных параметров покрытия (состав, структура, толщина, характер распределения компонентов);
- возможность управлять перечисленными параметрами изменением технологических факторов (температура, среда, время, характеристика нагрева, отжига и охлаждения);
- обеспечение качественных показателей покрытий (пористость, равномерность по тол-

щине, сцепление с подложкой, трещиностойкость);

- технологические показатели (повторяемость и воспроизводимость);
- температура и длительность процесса, габариты и форма изделий;
- дополнительные операции, серийность производства, техника безопасности, соблюдение экологических требований);
- экономические и стоимостные показатели (капитальное вложение, амортизация, стоимость сырья и материалов, потери, заработная плата, энергетические затраты и водозатраты).

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИОННОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ ПОРОШКОВЫХ СРЕД

Прежде, чем рассматривать конкретные примеры силицирования молибдена, выскажем несколько общих соображений, относящихся к общим проблемам формирования и эксплуатации диффузионных покрытий.

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 позволяет формировать не только различные по составу покрытия, но и управлять распределением компонентов в них по толщине, управлять структурой диффузионных слоев. Осложнения для более широкого внедрения способов диффузионного насыщения в основном возникают из-за слабой материальной базы и технологической дисциплины на промышленных предприятиях, поскольку высокотемпературные печи, как воздушные или с инертной атмосферой, так и вакуумные, уже давно не являются особо дефицитным и технологически уникальным оборудованием.

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 диффузионных 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 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 напряже-

ния, 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. Следовательно, вопреки установившимся традициям, процессы нанесения покрытия целесообразно осуществлять через низшие фазы [34].

На примере системы молибден-кремний это означает, что вместо получения однофазного дисилицидного покрытия необходимо предварительно сформировать слой силицида состава Mo_5Si_3 , который затем последующим диффузионным отжигом в порошкообразном кремнии можно донасытить до фазы MoSi_2 .

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°C) 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. В основном жаростойкие покрытия представляют собой многофазные системы, состоящие из последовательного 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 [35].

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.

По стандартной технологии порошкового диффузионного силицирования молибдена обрабатываемое изделие помещают в контейнер, заполненный порошковой смесью, содержащей в своем составе кремний.

Порошковый метод чаще всего реализуют в двух основных вариантах: безактивационном и с использованием активаторов (веществ, образующих летучие соединения кремния). Силицирование может осуществляться в порошках кремния, ферросилиция, карбида кремния и других кремнийсодержащих соединений. В качестве инертных добавок, предотвращающих спекание насыщающей среды, используют окись алюминия, шамот, двуокись кремния и др.

Безактивационное силицирование в порошке кремния целесообразнее всего осуществлять в вакууме $10^{-4} - 10^{-6}$ мм рт. ст. при температурах $1250 - 1320^\circ\text{C}$. Снижение температуры отжига резко замедляет процесс, а при более высоких температурах происходит спекание шихты. В области высоких температур процесс ограничен температурой эвтектики между кремнием и дисилицидом молибдена (1400°C , рис. 1). Насыщающий состав необходимо до начала силицирования отжечь в вакууме для удаления адсорбированных газов, наличие которых может сказаться на кинетике процесса. Недостатком метода вакуумного силицирования является относительно низкая скорость формирования покрытия (рис. 3).

При силицировании с активаторами в насыщающую среду кроме кремнийсодержащих веществ добавляются специально подобранные ингредиенты, образующие при темпе-

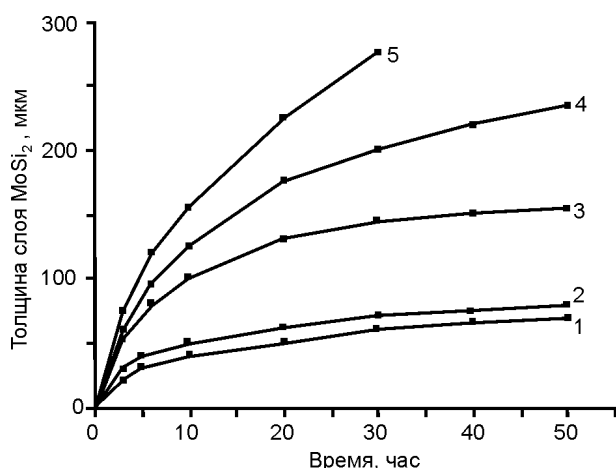


Рис. 3. Кинетика вакуумного силицирования молибдена при разных температурах, °C: 1 – 900, 2 – 1000, 3 – 1150, 4 – 1250, 5 – 1350.

ратурах насыщения легколетучие соединения с кремнием. Такой прием приводит к ускоренной доставке кремния в реакционную зону, что, в конечном итоге, ускоряет процесс роста покрытия.

Кроме того, активационный метод позволяет легко вводить различные легирующие элементы в состав покрытия и за счет интенсификации процесса насыщения позволяет несколько снизить по сравнению с вакуумным силицированием температуру процесса (рис. 4). Количество активатора в смеси обычно не превышает 5 – 7%. Хорошими активаторами являются галогены, которые по эффективности активирующего действия располагаются в ряд $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$.

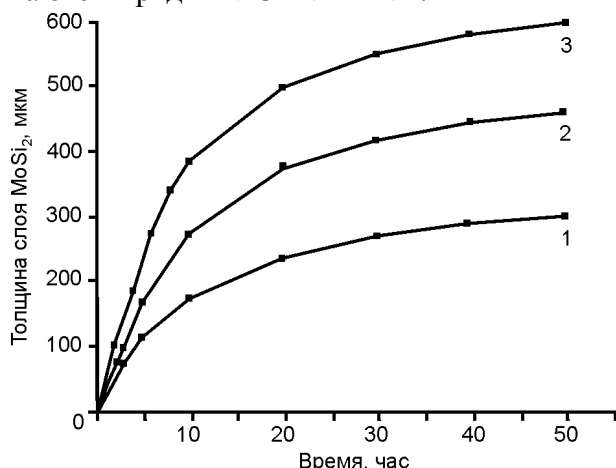
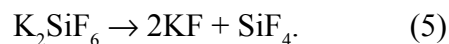


Рис. 4. Кинетика активированного силицирования молибдена при разных температурах, °C: 1 – 900, 2 – 1000, 3 – 1150.

По заключению авторов [30] прекрасными активационными свойствами обладает кремнефтористый калий K_2SiF_6 , достаточно эффективный даже в малых концентрациях и по-

зволяющий получать наиболее равномерные по толщине покрытия. При нагревании эта соль разлагается:



Выделяющийся в ходе реакции летучий четырехфтористый кремний легко проникает к поверхности молибдена, где, в свою очередь, за счет реакций диспропорционирования атомы кремния высвобождаются для последующей реакционной диффузии в молибден и образования силицидов.

Активированный способ может быть реализован как отжигом в вакуумных условиях [36], так и отжигом в воздушной атмосфере [37]. Для реализации последнего варианта необходим герметизируемый контейнер для изделий и насыщающей смеси. Обычно контейнер герметизируют плавким затвором или уплотнением пробки жаростойкой оксидно-силикатной замазкой.

Термодинамике и реакционной диффузии при активированном силицировании уделено достаточно много внимания [24, 38].

Существенным недостатком активированного силицирования, зачастую нивелирующим его достоинства, является отсутствие гарантированной воспроизводимости качества защитного покрытия. Как правило, это связано с возникающими в процессе силицирования неравновесными эффектами. Сюда прежде всего относится возникновение градиентов температуры в реакционной зоне из-за тепловых эффектов протекающих химических реакций и плохого теплоотвода, что приводит к появлению так называемого аномального силицирования, т.е. резкой неравномерности (более чем в 10 – 20 раз) толщины защитного слоя.

Получение неравномерных по толщине силицидных слоев на больших по количеству партиях изделий ставит под сомнение применение данного способа в промышленных масштабах. В тоже время нельзя не отметить больших потенциальных возможностей такой технологии получения покрытий ввиду больших скоростей их формирования. Весьма вероятно, что в случае положительного решения задачи использования тепловых эффектов для интенсификации процесса силицирования, данная технология найдет широкое применение.

Одним из вариантов преодоления сформулированных проблем является проведение отжига изделий во вращающейся реторте. Такой технологический прием позволяет улучшить гомогенизацию насыщающей смеси при отжиге и ослабить негативное влияние неконтролируемого выделения тепла химических реакций при реакционной диффузии.

В случае получения покрытия диффузионного типа процесс состоит из нескольких основных стадий: хемосорбции частиц насыщающего элемента, образования химического соединения (силицида), диффузии насыщающего элемента через образовавшийся слой покрытия. Основной особенностью периода хемосорбции и начала роста слоев является отсутствие равновесия на границах фаз, то есть на этой стадии процесса концентрации реагирующих веществ переменны.

При формировании достаточно толстых слоев в неравновесный период кинетика их роста может подчиняться прямолинейному временному закону. Это возможно тогда, когда лимитирующей скоростью насыщения процессом является химическая реакция образования силицида на границах фаз. Чаще всего линейный рост толщины слоя наблюдается на начальной стадии силицирования, длительность этого этапа определяется многими факторами, в первую очередь температурой отжига и активностью насыщающего элемента в реакционном пространстве.

С течением времени вследствие увеличения толщины силицидного слоя определяющим процессом вместо скорости химических реакций на границах фаз становится диффузия атомов кремния через образовавшийся слой, и прямолинейная зависимость толщины покрытия от длительности силицирования сменяется параболической зависимостью. Строго говоря, параболический закон начинает выполняться с того момента, когда на фазовых границах установилось постоянство концентраций связанного в химическое соединение кремния.

Описанная схема роста силицидных слоев значительно усложняется при наличии третьего элемента, участвующего в химической реакции. Во многих случаях такими дополнительными элементами могут быть технологически неконтролируемые примеси. На-

пример, наличие примеси алюминия приводит к тому, что существенно большая, по сравнению с кремнием, упругость его пара препятствует доставке кремния к реагирующей поверхности. С другой стороны, в результате удаления примесей алюминия в условиях вакуумного силицирования концентрация его паров над реагирующей поверхностью все время уменьшается. Таким образом, при силицировании в порошке кремния с небольшими примесями алюминия на реагирующей поверхности толщина слоя не оказывает в некотором интервале толщин влияния на кинетику роста покрытия, поскольку по сравнению с параболическим законом слой в этом случае растет с некоторым ускорением. В случае достаточно толстых слоев это приводит к прямолинейному закону роста силицидного слоя.

Прямолинейный закон роста силицида может реализоваться не только в случае компактных достаточно толстых однофазных слоев, но и в случае многофазных слоев. Причиной этого также является отсутствие равновесия на фазовых границах. Можно всегда так выбрать температуру силицирования, что в определенном интервале толщин слоев скорость роста всего слоя будет подчиняться прямолинейному временному закону, представляющему собой огибающую семейства нескольких парабол

$$y^2 = kt + A, \quad (6)$$

где A – переменный параметр, характеризующий время зарождения фазы.

Разумеется, с увеличением толщины как отдельной фазы, так и всего слоя с течением времени на фазовых границах устанавливается равновесие, и прямолинейный закон роста слоев переходит в параболический, поскольку скоростноопределяющим процессом становится диффузия.

Кинетика роста соединений и процесс фазообразования в тонкопленочных или достаточно тонких силицидных слоях изучены еще недостаточно.

Важнейшим фактором, обеспечивающим необходимую надежность работы изделий с покрытиями, является стабильность силицидов. При формировании силицидов под стабильностью понимают равномерность слоя на всей обрабатываемой поверхности и вос-

производительность результатов силицирования, а при эксплуатации – максимально длительное сохранение их фазового состава и структуры. Для лучшей реализации защитных свойств силицидных покрытий необходимо знать соответствие между эксплуатационными показателями покрытий и их структурно-фазовыми характеристиками, уметь корректировать процесс формирования для получения покрытий необходимого фазового состава, макро-, мезо- и микроструктуры.

Стабильность роста силицидов при диффузионном насыщении в порошковых средах может самопроизвольно нарушаться вследствие неконтролируемого возникновения так называемой “аномально быстрой” диффузии [3]. Это явление, характеризующееся резким ростом скорости образования силицидов и наблюдавшееся на молибдене и других тугоплавких металлах, чаще всего имеет катастрофические последствия для обрабатываемых изделий [39, 40].

Можно указать несколько причин возникновения аномально быстрой диффузии. Во-первых, интенсификация процесса силицирования может быть вызвана возникновением в некоторый момент в зоне между силицидным слоем и металлом жидкой прослойки. Косвенным подтверждением этого является тот факт, что скорость роста силицидов в ряде случаев была соизмерима со скоростями, присущими жидкофазному силицированию. Отличие от известных механизмов жидкофазного насыщения состоит в том, что жидкая фаза, вероятно, узко локализована в зоне реакции и продвигается внутрь образца в процессе силицирования. При этом доставка кремния в жидкую фазу не лимитируется растущим слоем, а осуществляется через поры и трещины в нем. Обычно при типичных для порошкового диффузионного силицирования температурах насыщающего отжига образование жидкой фазы инициируют случайные или специально введенные примеси в насыщающей смеси.

При отсутствии в реакционном объеме посторонних веществ (примесей) температура образования жидкой фазы в зоне реакции определяется только диаграммой состояния системы. Необходимо заметить, что в неко-

тором временном масштабе (чаще всего – при малых интервалах времени между некоторыми произвольно выбранными рассматриваемыми состояниями системы) условия будут заметно неравновесными, систему необходимо описывать неравновесной фазовой диаграммой, где возможно достаточно сильное смещение положения фазовых границ от имеющихся на равновесной диаграмме.

Последовательность зарождения и роста силицидов молибдена во многом определяются технологическими параметрами обработки, в первую очередь составом насыщающей среды и температурой отжига. При диффузионном росте дисилицидного покрытия на молибдене между фазами Mo и $MoSi_2$ всегда имеются либо отдельные зародыши, либо сплошные прослойки низших силицидов Mo_5Si_3 и Mo_3Si , толщины которых обычно достаточно малы и зависят от режима силицирования.

Если в силу каких-либо причин в зоне реакции образуется жидкая фаза, то в условиях избытка кремния в среде произойдет насыщение жидкости эвтектического состава кремнием до состава $MoSi_2$ и затвердевание этой фазы на заднем фронте жидкой зоны. Поскольку образование быстро растущего силицидного слоя происходит со значительным увеличением объема, в нем наблюдается большое количество сквозных пор и трещин. Находясь в динамическом равновесии, тонкая прослойка жидкости будет продвигаться внутрь образца, оставляя за собой легко проницаемый для кремния пористый слой дисилицида. При этом абсолютное количество тепла, выделяющееся в контейнере, остается небольшим, так как масса вещества, находящегося при высокой температуре, невелика по сравнению с общей массой образцов. В пользу высказанных соображений свидетельствует также то, что не обнаружено сведений об экспериментально зафиксированном плавлении кремния в насыщающей смеси, т. е. общая температура процесса не превышает 1683 К – температуру плавления кремния [41].

Во-вторых, рост силицидов может ускориться вследствие локального повышения температуры в отдельных участках реакционного объема. Имеющиеся в литературе сведения о диффузионном формировании си-

лицидных покрытий практически не содержат данных о влиянии большинства гетерогенных химических реакций, протекающих в ходе процесса силицирования, на результат насыщения, в описаниях и расчетах не учтено также влияние на насыщение тепловых эффектов этих химических реакций.

По привычке или для упрощения рассмотрения вопроса считают, что условия нанесения покрытий являются изотермическими или термически контролируруемыми, а скорость химических реакций сравнительно мала. Заметим, что это предположение приемлемо только при работе с небольшими образцами, когда размеры тепловой зоны значительно превышают размеры поверхности насыщения.

Известно, что реакция образования дисилицида молибдена – это экзотермическая реакция с теплотой образования соединения 54,4 кДж/моль [1]. В зависимости от условий насыщения скорость тепловыделения может быть либо меньше скорости теплового рассеяния, либо больше ее.

Весьма существенная разница в теплопроводности силицида и молибдена (или другого металла), с одной стороны, и недостаточный теплоотвод по сечению металла, с другой стороны, могут создать условия для неконтролируемой концентрации тепла. Ясно, что при достаточном поступлении кремния начнется самопроизвольный разогрев зоны реакции.

Величина локального перегрева будет определяться степенью теплового экранирования зоны от окружающей среды, зависящей, в свою очередь, как от толщины уже имеющегося силицидного слоя, так и от величины потока кремния в зону реакции. Вполне вероятно, что при определенных сочетаниях этих факторов возможно значительное локальное повышение температуры.

Естественно, что повышение температуры вызывает резкий рост скорости насыщения. Экспериментально полученные значения толщин силицидных слоев позволили вычислить параболические константы скоростей роста дисилицида [42], а также выяснить температурную зависимость коэффициента диффузии кремния (табл. 2), которая имеет вид:

$$D = 0,8 \exp(-28800/T) \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}. \quad (7)$$

Таблица 2

Коэффициент диффузии кремния при активированном силицировании

T, °C	1100	1200	1400	1500	1700	1800	1900	2000
$D \times 10^{-6}, \text{ м}^2/\text{с}$	6,2	117	260	700	3600	7400	1400	2500

Полученный результат хорошо согласуется с данными работ [38, 43], где для различных этапов насыщения эффективные коэффициенты рассчитаны по формуле:

$$D = 0,63D_{\text{Si}} + 0,37D_{\text{Mo}}. \quad (8)$$

Видно, что рост температуры от 1100 до 1800 °C увеличивает коэффициент диффузии больше чем в 1000 раз, что сопровождается катастрофически большими толщинами силицидных слоев. Рассчитанные толщины дисилицидного покрытия, полученного активированным силицированием в течение 40 часов, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Расчет толщин силицидных слоев при активированном силицировании в течение 40 часов

T, °C	1100	1200	1300	1400	1500	1700	1800	1900	2000
$h \cdot 10^{-6}, \text{ м}$	86	117	328	561	920	2088	2993	4117	5500

Анализ экспериментальных результатов и расчетов позволяет сделать предположение, что во время процесса диффузионного насыщения возможно локализованное в отдельных зонах повышение температуры до 1800 – 2000 °C. Такое превышение температуры над стандартными значениями приводит к созданию новых условий для реализации насыщения.

Анализ известных данных и результатов многочисленных экспериментов авторов показал, что случаи аномального процесса насыщения возможны лишь при условии, если: – результатом обработки является покрытие, практически полностью состоящее из дисилицида, а низшие силицидные фазы отсутствуют; – состояние высокотемпературной зоны во время отжига является независимым от внешнего воздействия (статические условия отжига).

Первое условие достаточно часто выполняется, так как данный случай соответствует

наиболее скоротечным процессам формирования покрытий, а, следовательно, самым экономичным. Стремление максимально быстро обеспечить наибольшую концентрацию легирующего элемента обуславливает большие скорости диффузии. Кроме резкого повышения вероятности возникновения аномального процесса, это сопровождается дополнительной чрезмерной концентрацией напряжений в покрытии, что приводит к повышению дефектности.

Об уместности и справедливости второго условия говорит тот факт, что аномальные процессы ни разу не зафиксированы при использовании дополнительных технологических приемов, например, при проведении отжига во вращающейся реторте. Объяснить это можно тем, что постоянное перемешивание вещества в реторте способствовало протеканию теплообменных процессов и не приводило к локальной концентрации тепла химических реакций образования силицидов.

Явление неизотермической диффузии имеет место и в других системах (например, W-Si, Nb-Si, Ta-Si), что подтверждает его общий характер хотя бы относительно тугоплавких металлов. Классический теоретический подход позволяет описывать процесс силицирования или очень ограниченно, или только качественно. Безусловно, что аномальные явления такое описание не охватывает. Эффект аномально быстрого роста силицидных слоев может быть лучше интерпретирован в рамках теории необратимых термодинамических процессов, но соответствующие теоретические работы применительно к рассматриваемой системе авторами не найдены.

Ускоренный рост силицидного слоя может быть локализован в небольших областях (рис. 5). Однако чаще всего он распространяется на значительные расстояния или даже на весь образец. Можно утверждать, что даже если начало реакции инициируется примесью, то в дальнейшем реакция образования силицидов идет самостоятельно.

Дополнительным подтверждением данного утверждения стали результаты эксперимента по управляемому инициированию ускоренного роста силицида [41]. Было установлено, что условия “зажигания” реакции с

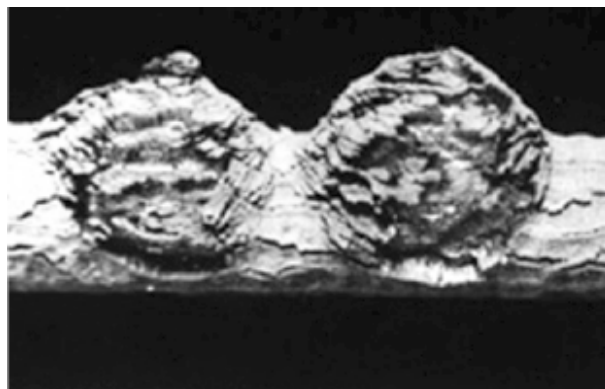


Рис. 5. Участки аномально быстрого роста силицида (диаметр исходного образца 6 мм).

помощью малого количества локализованной примеси в случае объемного образца (пруток молибдена диаметром 6 мм) зависят от степени пористости затвердевающего MoSi_2 и не всегда воспроизводятся. Для облегчения проникновения кремния в жидкую зону, изготавливался образец в виде диска из предварительно просилицированной молибденовой фольги толщиной 100 мкм. При повторном силицировании такого планарного “двумерного” образца в присутствии локализованной медной примеси (1 мг) кремний из насыщающей среды проникал непосредственно в жидкую зону реакции, а не через пористый продукт реакции как в случае объемного образца.

Образовавшийся в результате инициированной реакции силицид (рис. 6) имел толщину, приблизительно равную толщине исходной фольги и концентрично гофрированную поверхность с центром в месте контакта фольги с медной примесью.

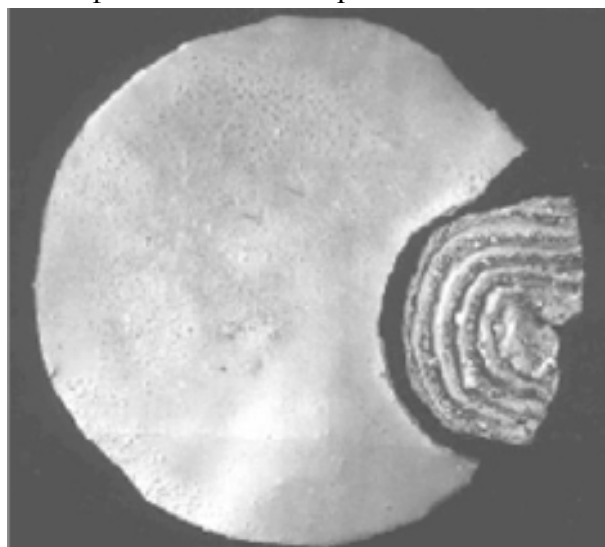


Рис. 6. Рост силицида, инициированный локализованной медной примесью [3].

Такой вид поверхности обусловлен увеличением удельного объема при образовании дисилицида молибдена. В условиях, когда движение просилицированной насквозь части образца было ограничено по диаметру материалом контейнера, а сверху и внизу – уплотняющимся порошком кремния, увеличение объема приводило к образованию складок в виде концентрического гофра. Этот гофр должен быть достаточно пластичным, так что этот факт может служить дополнительным доказательством существования разогретой локализованной зоны реакции.

Необходимо отметить, что диффузионные покрытия наследуют геометрию подложки и, естественно, только развивают и усиливают все ее дефекты. Это одна из существенных причин недостаточной воспроизводимости результатов силицирования. Кроме этого, к образованию и росту трещин и ухудшению защитного действия покрытия приводят большие (почти трехкратные) изменения объема при образовании новых фаз в ходе реакционной диффузии в системе кремний-молибден.

Аналогичные изменения происходят и в системах с другими тугоплавкими металлами, например вольфрамом. Вследствие таких больших объемных изменений в слое дисилицида возникают внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию покрытия. Подбор оптимальной толщины покрытия и скорости его формирования позволяют несколько снизить растрескивание, однако не устраняют его полностью. Наиболее заметный эффект дает двухстадийное или многостадийное формирование дисилицидов через низшие силициды соответствующих металлов [15, 44, 45].

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФфуЗИОННЫХ СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МОЛИБДЕНЕ

Как уже указывалось, фазовый состав, микро- и макроструктура силицидного покрытия оп-

ределяются особенностями технологии его формирования, а также исходным состоянием и дефектностью молибденовой подложки.

Начнем с оценки влияния подложки. Микроструктура подложки во многом определяет механические и коррозионные свойства композитов металл – защитное покрытие. Для предотвращения недопустимых изменений необходимо знать, как она меняется в ходе технологического процесса формирования покрытия.

Наиболее распространенными промышленными марками молибдена украинского и российского производства являются марки “Молибден чистый” (МЧ) и “Молибден чистый вакуумплавленный полированный” (МЧВП). Данные материалы близки по химическому составу (табл. 4), однако отличаются по способу получения. Отметим, что молибденовый прокат ведущих мировых производителей имеет близкий состав [46, 47].

Прутки марки МЧ получают методами порошковой металлургии (экструзия со спеканием), а прутки марки МЧВП подвергают вакуумной плавке с последующей полировкой. Указанные особенности технологии изготовления приводят к разной степени деформации исходного материала, которая обычно неизвестна потребителю.

Микроструктура пруткового молибдена марок МЧ и МЧВП существенно различна. На шлифах образцов молибдена МЧ наблюдаются преимущественно большие полиэдрические зерна диаметром 25 – 120 мкм, хотя зерна с линейными размерами больше 100 мкм встречаются сравнительно редко.

подавляющее большинство кристаллитов (свыше 70% общей площади шлифов) имеют размеры 25 – 60 мкм, средний размер около 35 мкм. Образцы марки МЧ имеют сравнительно большое количество поверхностных и объемных дефектов, в первую очередь закаленных микротрещин, волосовин и пор. Наи-

Таблица 4

Химический состав молибденового прутка и полосы [48, 49]

Марка молибдена	Содержание элементов, массовая доля, %								
	не менее		не более						
	Mo	Ca+Mg	Ni	Si	Fe	Al	N	C	H
МЧ	99,95	0,005	0,005	0,012	0,014	0,004	–	0,01	–
МЧВП	99,91	0,005	0,005	0,014	0,014	0,004	0,005	0,03	0,0008

большую концентрацию дефектов имеет приповерхностный слой толщиной до 250 мкм.

В образцах молибдена марки МЧВП преобладающая ориентация зерен не выявлена, структура мелкозернистая, средний размер зерна на шлифе – около 10 мкм.

При высокотемпературном отжиге для формирования покрытия происходит не только насыщение кремнием поверхности и реакционная диффузия с образованием силицидов, вследствие рекристаллизации весьма существенно может меняться микроструктура молибденовой подложки.

Процесс рекристаллизации молибдена и его влияние на механические свойства исследованы достаточно подробно [50, 51]. Поскольку молибден изоморфен при всех температурах, его микроструктура определяется исключительно характером предшествующих воздействий: особенностями литья, кристаллизации, термомеханической обработки. Как и для других металлов, температура рекристаллизации молибдена зависит от времени выдержки и степени обжата, причем для литого и спеченного молибдена процессы роста зерна протекают по-разному. Спеченный молибден обладает устойчивой величиной зерна при нагреве по крайней мере до 1700 °С, лишь при 1800 °С наблюдается рост зерен. Нормальный рост зерна в литом молибдене гораздо заметнее, причем достаточно быстро (спустя 100 мин. при 1525 °С или 10 мин. при 1800 °С) образуется очень грубая структура с зернами неправильной формы. Такой характер роста зерен объясняется вторичной рекристаллизацией. Авторы работы [52] связывают такое различие в характере роста зерен с содержанием кислорода и углерода в исследованных образцах. В исходном состоянии образцы и литого, и спеченного молибдена являются хрупкими. Улучшение пластичности молибдена наблюдается только после деформации и только при наличии однородной мелкозернистой структуры. При более мелком зерне наблюдается более низкая температура вязко-хрупкого перехода, так что и при комнатной температуре молибден может находиться в пластичном или в хрупком состоянии в зависимости от размера зерна [52].

Молибден с меньшим размером зерна имеет более высокий предел текучести, который быстро уменьшается с ростом температуры. Такое снижение предела текучести в переходной зоне типично для молибдена и других металлов, которые претерпевают переход от хрупкого к вязкому состоянию, и является основной причиной изменения пластичности.

В работе [51] указывается, что спеченный молибден марки МЧ обладает устойчивой величиной зерна при нагреве по крайней мере до 1400 °С; лишь при 1800 °С наблюдается заметный рост зерен. Для образцов такого молибдена наблюдается увеличение среднего размера зерна от 31,5 мкм в исходных до 44,5 мкм после отжига при 1800 °С. Для молибдена МЧВП исходная величина зерна существенно меньше – около 8 мкм, при отжиге (1800 °С) она заметно увеличивается (до 43,7 мкм), т.е. практически сравнивается с показателями молибдена МЧ.

Высокотемпературный вакуумный отжиг молибдена приводит к росту зерна, вызванному в основном собирательной рекристаллизацией. Повышение температуры отжига до 1800 °С не только интенсифицирует собирательную рекристаллизацию, но и вызывает вторичную рекристаллизацию. Рекристаллизация в молибдене марки МЧВП протекает быстрее, чем в молибдене МЧ.

Анализ процесса рекристаллизации молибдена позволяет сформулировать положения, которые необходимо учитывать при осуществлении диффузионного силицирования молибдена.

Во-первых, поскольку микроструктура силицидного покрытия наследует большинство дефектов молибденовой подложки, все структурные изменения в этой подложке только ухудшают состояние покрытия.

Во-вторых, в большинстве случаев диффузионный отжиг длится достаточно долго (десять часов), так что рекристаллизация молибденовых подложек весьма существенна.

В-третьих, вакуумное силицирование, осуществляемое при сравнительно более высоких температурах (1350 – 1800 °С в зависимости от насыщающей среды и вида покрытия), является предпочтительным, поскольку для разных сортов молибдена размерные ха-

рактеристики зеренной структуры сближаются, при силицировании можно пользоваться одной технологией и совместно обрабатывать разноразмерные изделия.

В-четвертых, хотя активированное силицирование является более высокоскоростным процессом, оно проводится при температурах, где рекристаллизация молибдена протекает замедленно. Поэтому для минимизации нежелательных структурных изменений нужно адаптировать технологию под каждый сорт молибдена и каждый вид покрытия, что неизбежно сопряжено с дополнительными экономическими затратами и проблемами воспроизводимости результатов.

Перейдем к характеристикам покрытий. Поскольку наиболее распространенными способами формирования диффузионных силицидных покрытий на молибдене являются активированное и безактивационное насыщение из кремнийсодержащих сред, мы будем рассматривать особенности структурно-фазового состояния покрытий, полученных этими методами.

Как уже указывалось, при силицировании молибдена в насыщающих смесях, содержащих элементарный кремний (т.е. кремний в несвязанном в химические соединения состоянии), получаемое покрытие практически полностью состоит из дисилицида молибдена. При достаточно толстых слоях MoSi_2 (сотни микрометров) на его границе с металлической подложкой могут наблюдаться тонкие прослойки низших силицидов.

Микроструктура дисилицидов молибдена, полученных разными методиками, различна. При активированном силицировании приповерхностная прослойка дисилицида имеет равноосную сравнительно мелкодисперсную структуру с линейными размерами зерен до 30 мкм. Зерна с размерами до 10 мкм составляют не больше четверти общего объема силицидов. Более крупные зерна (свыше 20 мкм) составляют до 15% объема, хотя их количество, разумеется, намного меньше, чем мелких. Толщина указанной прослойки составляет около 30 – 40 мкм и существенно не увеличивается даже при весомом увеличении общей толщины слоя покрытия.

Ближе к подложке металла структура дисилицида изменяется, равноосные зерна уступают место столбчатым кристаллам. При сохранении поперечных размеров зерен весьма заметно увеличение их размеров в радиальном направлении (т.е. перпендикулярно фазовым границам). Даже при толщине слоя около 500 мкм не менее половины зерен имеют длину, равную толщине самого слоя. Некоторые объяснения таких структурных изменений дают термодинамические расчеты и масс-спектрометрические исследования [21, 37, 38].

Морфология поверхности исходного металла, задаваемая технологией его изготовления и последующей обработки, существенно влияет на геометрические параметры образцов при формировании силицидов. Чаще всего именно поверхностные дефекты подложки служат причиной появления в дисилициде большого количества зерен конической или веретенообразной формы (эллипсоиды или усеченные эллипсоиды). Удельный вес таких зерен при активированном силицировании составляет 30 – 85%. В условиях вакуумного отжига зарождение и рост “нормальных” зерен цилиндрической или призматической формы является более случайным.

Необходимо добавить, что на дефектность покрытия (рис. 7) кроме скорости насыщения и дефектности подложки заметно влияет форма образцов, точнее – кривизна поверхности: покрытие на плоскости гораздо качественнее, чем на боковой поверхности цилиндра. Понятно, что это связано с объемными изменениями при реакционной диффузии. Различия в дефектности покрытия заметны даже в случае, когда радиус образца на порядок превосходит толщину силицидного слоя.

При вакуумном силицировании размер зерна подложки существенно влияет на скорость роста силицидного слоя, но практически не влияет на размер зерен в нем. Получаемые покрытия почти полностью сформированы столбчатыми крупными зернами дисилицида, большинство межзеренных границ ориентировано перпендикулярно границе с металлом. В этом направлении большинство зерен имеют размер, определяемый толщину

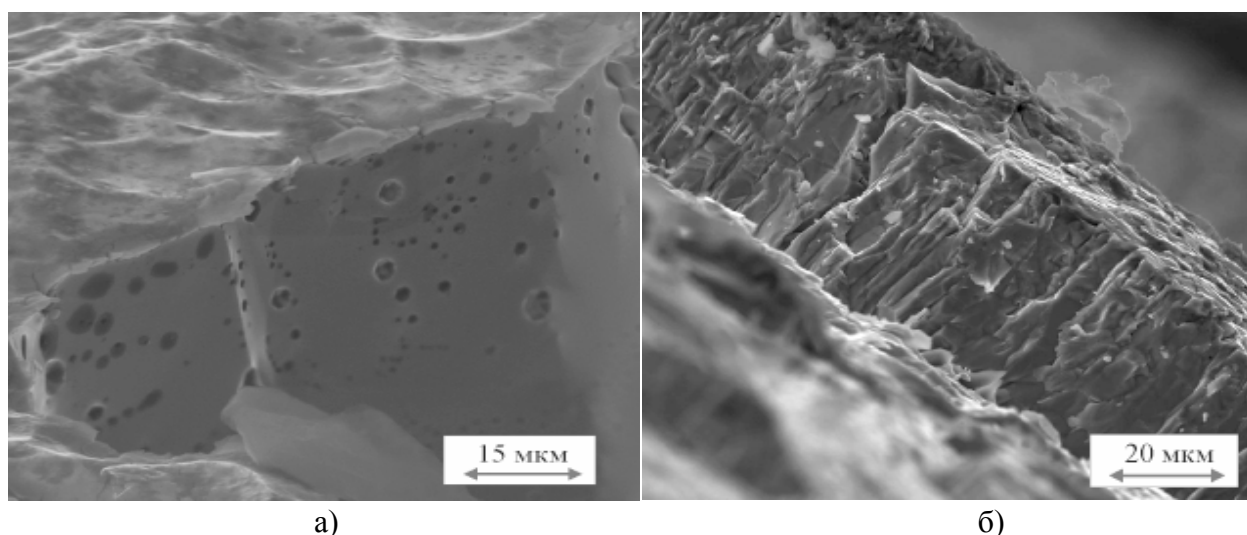


Рис. 7. Дефекты в тонком слое MoSi_2 , полученном активированным методом: а) – поры; б) – сквозные трещины; РЭМ, Quanta 200 3D.

ной самого слоя покрытия. Описанная структура покрытия сохраняется как при обработке молибдена марки МЧ, имевшего изначальную крупнозернистую структуру, так и при обработке изначально мелкозернистого молибдена марки МЧВП.

Зафиксированные различия микроструктуры MoSi_2 , сформированного различными методами на разных по качеству и геометрии исходных образцах, свидетельствуют о важности степени реализации термодинамического и химического равновесия в ходе фазообразования и роста силицида.

Для получения покрытия из низших силицидов молибдена необходимо снизить активность кремния в системе и сместить термодинамические характеристики процесса так, чтобы образование дисилицидной фазы стало невозможным.

Простейшей технологией получения покрытия из силицидной фазы Mo_5Si_3 является диффузионный отжиг молибдена в насыщающей смеси из крупнозернистого (3 – 10 мм) порошка дисилицида молибдена. Оптимальная температура отжига составляет 1700 – 1800 °С и ограничена сверху температурой эвтектики между фазами MoSi_2 и Mo_5Si_3 . Использование крупнодисперсного порошка позволяет исключить спекание насыщающего вещества с обрабатываемыми изделиями.

Покрытие состава Mo_5Si_3 , полученное путем вакуумного насыщения, имеет классическую “столбчатую” структуру, но отличается значительно более равномерными размерами зерен. Большинство их имеют цилиндричес-

кую форму с диаметром основания 15–25 мкм, но присутствуют также зерна “веретенообразной” формы (сильно вытянутые эллипсоиды). При толщине слоя около 300 мкм до 70% зерен в радиальном направлении (перпендикулярно основе) имеют длину, равную толщине слоя силицида. В некоторых межзеренных границах имеются поры, но их количество незначительно. При более высоких температурах насыщения нарушается прямолинейность фазовой границы молибден – силицид. Граница на поперечном шлифе несколько напоминает синусоидальную кривую с чередующимися выступами и впадинами. Вследствие такой формы границы толщина силицидного слоя колеблется в пределах до 15 – 25%.

Введение в насыщающую смесь нескольких процентов порошка меди или ее оксидов приводит к резкому измельчению кристаллитов силицида. Прослойку силицида Mo_5Si_3 при таких условиях формирования составляли зерна размером не больше 6 мкм, подавляющее большинство зерен имело средний размер около 4 мкм. Значительных дефектов в силициде не наблюдалось. Аналогичные результаты (причем и при формировании дисилицидного покрытия в смесях с кремнием) получаются при предварительном нанесении пленки меди на поверхность молибдена или отжиге молибдена в порошке меди [53 – 56]. Подобная мелкодисперсная структура силицида реализуется также в сравнительно тонких силицидных пленках, сформированных при распылении или испарении кремния и его конденсации на молибденовой подложке.

Небольшие температуры (до 800 °С), кратковременность отжига (0,5 – 2 часа) и значительно более высокие скорости охлаждения при конденсации в указанном случае (подобно условиям сверхбыстрой закалки) являются факторами, которые обеспечивают такие микроструктурные особенности образованных силицидов. Необходимо отметить, что в пленках может наблюдаться иной (по сравнению с массивными силицидными слоями) порядок образования фаз и возможна реализация других кристаллических решеток.

Двухстадийный последовательный отжиг образцов молибдена сначала в дисилициде молибдена, а потом в кремнии приводит к формированию комплексного силицидного слоя, который образован поверхностной прослойкой дисилицида и внутренней прослойкой низшего силицида состава Mo_5Si_3 (рис. 8). Общая толщина покрытия и толщины отдельных прослоек регулируются температурно-временными параметрами отжигов.

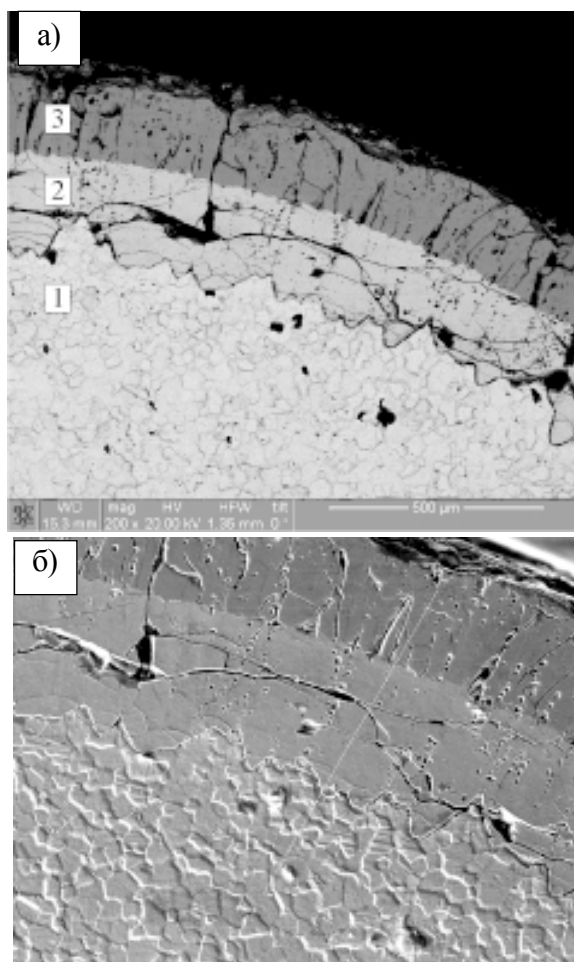


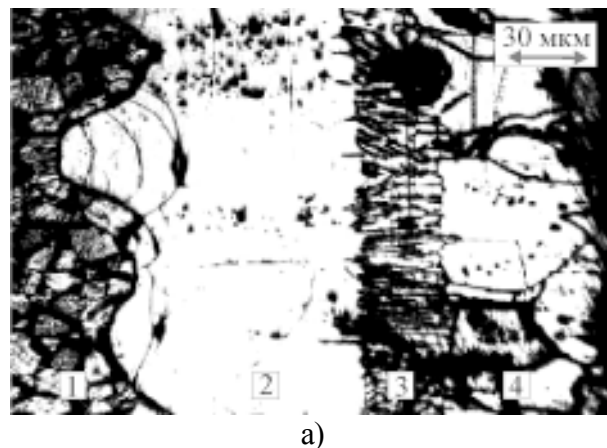
Рис. 8. Комплексное силицидное покрытие на молибдене: а) – микроструктура; б) – морфология поверхности шлифа, 1 – Mo, 2 – Mo_5Si_3 , 3 – MoSi_2 ; Quanta 200 3D.

Двухслойное силицидное покрытие может быть получено и одностадийным отжигом. Для этого в качестве насыщающих смесей нужно использовать соединения кремния с большей упругостью пара кремния над поверхностью, чем у дисилицида молибдена. Необходимым требованиям удовлетворяют, например, дисилициды вольфрама, тантала, титана, ниобия. Вакуумный отжиг молибдена в таких составах приводит к формированию комплексного двухслойного силицидного покрытия [57], однако толщина фазы Mo_5Si_3 в нем составляет всего 10 – 20%.

Добавление к указанным составам гранулированного порошка MoSi_2 позволяет регулировать объемное соотношение различных силицидных фаз в покрытии [58], хотя и замедляет скорость роста покрытия. Микроструктура дисилицидной прослойки в комплексном покрытии большей частью столбчатая с незначительным количеством дефектов и сравнительно небольшими расхождениями в размерах кристаллитов. Микроструктура прослойки состава Mo_5Si_3 определяется условиями формирования и может быть представлена как мелкими полиэдрическими зернами, так и довольно большими цилиндрическими и эллипсоидными.

Повышение температуры отжига комплексного двухфазного покрытия до 1870 – 1900 °С может привести к контактному плавлению на границе силицидных фаз и образованию в покрытии эвтектической прослойки (рис. 9).

Толщина этой прослойки очень быстро возрастает со временем. Несоблюдение температурно-временных условий отжига при предэвтектических температурах приводит к



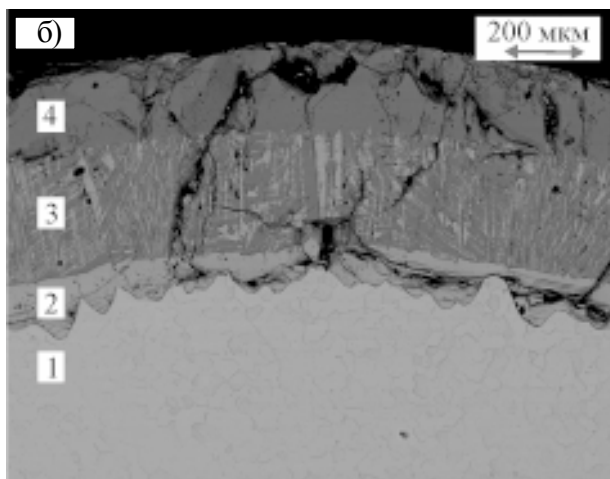


Рис. 9. Прослойка эвтектики $\text{MoSi}_2 - \text{Mo}_5\text{Si}_3$ в комплексном покрытии; 1 – Mo, 2 – силицид Mo_5Si_3 , 3 – эвтектическая прослойка, 4 – MoSi_2 ; а) – тонкий слой, МИМ-8М, б) – толстый слой, Quanta 200 3D.

образованию большого количества жидкости и разрушению образца [59, 60].

Высокотемпературный отжиг покрытия из Mo_5Si_3 интенсифицирует рост прослойки силицида Mo_3Si со стороны металла (рис. 10). Некоторыми технологическими приемами отжига можно регулировать этот процесс [61].

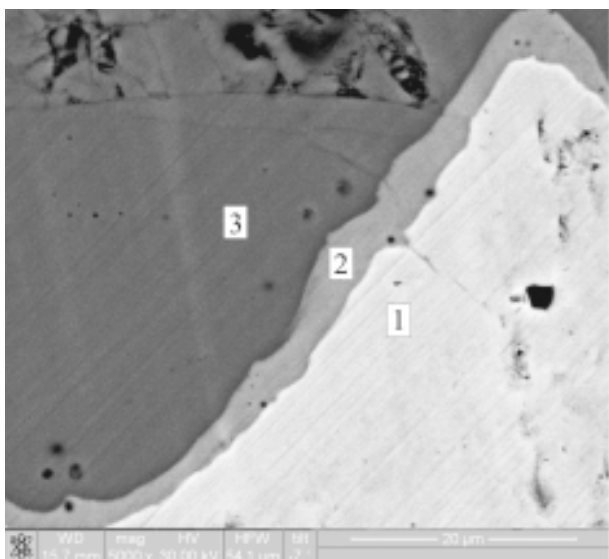


Рис. 10. Прослойка Mo_3Si (2) между молибденом (1) и силицидом Mo_5Si_3 (3), РЭМ.

Ниже приведен ряд изображений поверхности различных силицидных покрытий на молибдене (рис. 11).

Как следует из рисунков, морфология поверхности формируемых покрытий силицидов молибдена отличается существенным многообразием. Это определяет различие физико-механических и триботехнических ха-

рактеристик формируемых покрытий, которые необходимо учитывать при конструировании защитных слоев реальных промышленных изделий.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ДЕГРАДАЦИЮ СВОЙСТВ СИЛИЦИДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Анализ информации по высокотемпературным защитным покрытиям показал, что в настоящее время наибольшее распространение получили диффузионные покрытия из высшей силицидной фазы MoSi_2 . Данные по эксплуатационным возможностям таких покрытий очень противоречивы, в некоторых случаях даже взаимоисключающие. Этот факт подтверждает отсутствие единого подхода при оценке функциональных связей в цепи состав покрытия – структура покрытия – свойства покрытия – свойства изделия, а также определяющее влияние конкретных особенностей каждой технологии нанесения покрытий на работоспособность изделий в целом.

В оценке разрушающих факторов наблюдается значительно большее единство. Исследования поведения дисилицидных покрытий в ходе длительной высокотемпературной эксплуатации на воздухе показали, что существует ряд причин деградации защитных свойств и разрушения таких диффузионных покрытий [60].

Трещины роста. Как указывалось выше, невоспроизводимость результатов силицирования и весьма большой разброс значений жаростойкости и термостойкости покрытий закладывается уже в процессе формирования диффузионного силицидного покрытия, при котором рост слоя MoSi_2 сопровождается увеличением объема в 2,6 раза по сравнению с исходным слоем молибдена. Вследствие таких больших объемных изменений в слое дисилицида возникают внутренние напряжения, приводящие к образованию трещин в покрытии. При этом наиболее уязвимы изделия с большой кривизной поверхности. Благодаря слабому сопротивлению растяжения у силицидов, растрескивание на выпуклых поверхностях наступает непосредственно в

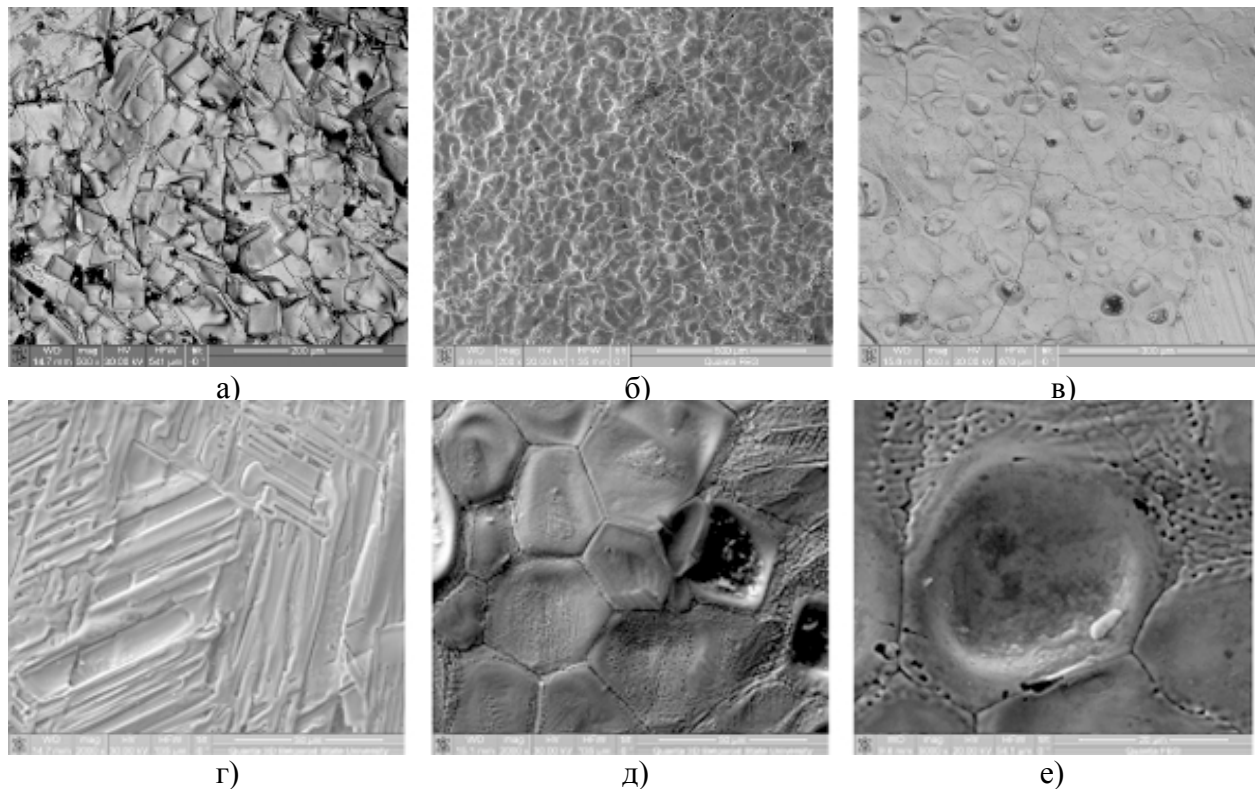


Рис. 11. Морфология поверхности некоторых силицидных покрытий на молибдене: а) – MoSi_2 , активированный способ; б) – силицид Mo_5Si_3 , вакуумный способ; в) – поверхность эвтектики $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$; г) – пластинчатая эвтектика $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$; д) – гексагональный $\beta\text{-MoSi}_2$; е) – кристаллит $\beta\text{-MoSi}_2$ с эвтектикой по границам.

процессе силицирования. Охлаждение, по изложенным выше причинам, усиливает растрескивание. В результате на углах и на изгибах силицированных изделий имеет место преимущественное появление трещин, которые гораздо шире, чем трещины на плоской поверхности, часто видимые только при тщательном микро-скопическом исследовании. Очевидно, что при одной и той же толщине покрытия большая кривизна соответствует большим возникающим напряжениям. Следовательно, на таких участках покрытие растрескивается сильнее, а значит необходимо максимально допустимое сглаживание и закругление (с наибольшим радиусом) всех углов и выступов на изделии до его силицирования.

Кристаллизация аморфного диоксида кремния SiO_2 . В литературе имеются зачастую противоречивые данные по жаростойкости, как самих силицидов тугоплавких металлов, так и силицидных покрытий на них. Жаростойкость силицидных покрытий на молибдене и вольфраме определяется образующейся на них защитной пленкой окислов.

При окислении молибдена образуется оксид MoO_3 . В связи с высокой летучестью этого соединения окисная пленка, формирующаяся при высокотемпературном окислении силицированной поверхности молибдена, состоит практически из чистой двуокиси кремния. Разрушение силицидных покрытий на молибдене при относительно низких температурах (ниже 1550°C) происходит в связи с кристаллизацией аморфной пленки SiO_2 в местах выхода микротрещин на поверхность. Этот процесс связан с образованием в трещинах окисла молибдена. Легирование аморфной пленки двуокиси кремния указанным окислом вызывает ее ускоренную кристаллизацию и потерю защитных свойств.

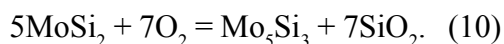
При температурах $1550\text{--}1800^\circ\text{C}$ защитная пленка SiO_2 заполняет трещины в силицидных слоях, увеличивая их жаростойкость. Уровень жаростойкости силицидов молибдена определяется скоростью формирования этой пленки, а эта скорость, в свою очередь, определяется температурой и концентрацией кремния, находящегося в пределах области гомогенности фазы MoSi_2 [3, 9]. Содержание

же кремния в силицидном покрытии зависит от способа и температуры формирования.

Защитная пленка SiO_2 формируется в результате окисления в первоначальный момент времени по реакции:



После формирования пленки SiO_2 на всей поверхности образца скоростноопределяющим процессом становится диффузия, и окисление дисилицида молибдена происходит по реакции:



Диффузия кислорода через слой SiO_2 является определяющим жаростойкость фактором после образования сплошной защитной оксидной пленки.

Разложение SiO_2 при высоких температурах. В области температур, превышающих 2000 – 2050 °С, существенную роль приобретает 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 утончением последней, повышением ее дефектности и проницаемости.

Большая разность коэффициентов термического расширения SiO_2 и MoSi_2 . Существенное снижение термостойкости происходит из-за значительной разницы коэффициентов термического расширения оксидной пленки и силицидных фаз. В местах трещин, заполненных двуокисью кремния, толщина пленки достигает 100 – 300 мкм, что приводит к концентрации термических напряжений именно в этих местах и, как следствие, к разрушению покрытий, эксплуатирующихся в циклическом режиме.

Рассасывание высшей силицидной фазы. Наиболее существенным пороком диффузионных дисилицидных покрытий из MoSi_2 являются интенсивные структурно-фазовые изменения в них (так называемое перераспределение фаз) при высокотемпературной эксплуатации [61]. Причина изменений – изначальная термодинамическая нестабильность покрытия.

При эксплуатации покрытия в области высоких температур слой MoSi_2 служит источником кремния при дальнейших диффузион-

ных процессах, и через некоторое время начинается образование менее богатой кремнием силицидной фазы Mo_5Si_3 . Теряя кремний, дисилицид молибдена превращается в Mo_5Si_3 с уменьшением удельного объема. Насыщаемый кремнием молибден, напротив, превращается в низший силицид Mo_5Si_3 с увеличением объема.

Непрерывное изменение объема покрытия при высокотемпературной эксплуатации приводит к появлению в нем знакопеременных напряжений, образованию трещин и развитию цепочечной пористости. Покрытие со временем теряет сплошность, разбивается на блоки, нарушая даже целостность пленки SiO_2 . По трещинам и порам облегчается доступ кислорода во внутренние слои силицида, что приводит к потере защитных свойств и выходу изделия из строя. Это явление особенно сильно проявляется на выпуклых местах изделий, снижая жаростойкость покрытий.

Длительность периода полного превращения фаз зависит от толщины исходного покрытия. Однако для покрытий из высшей фазы существует критическая толщина, выше которой их жаростойкость снижается. Так, слой дисилицида молибдена толщиной 100 мкм при температуре 1600 °С полностью переходит в слабо защитный при этой температуре слой низшего силицида состава Mo_5Si_3 за 50 – 60 часов [62]. Использование более толстых покрытий из MoSi_2 позволяет несколько продлить ресурс изделий, но стратегически не дает желаемых результатов, так как с увеличением исходной толщины покрытия в нем растут трещины, что приводит к резкому снижению срока службы покрытия [63]. Более подробно фазовые изменения в силицидных покрытиях будут рассмотрены в следующем разделе.

Важно отметить, что коррозионное разрушение покрытия носит преимущественно точечный характер, т.е. изделие выходит из строя даже тогда, когда площадь участков с разрушенным покрытием незначительна по сравнению с размерами всего изделия. Связано это с высокой упругостью газообразного окисла MoO_3 , который образуется под точкой разрушения в результате взаимодействия

молибдена с проникающим туда кислородом. Выходящая из поврежденного места трехокись молибдена MoO_3 препятствует залечиванию повреждения пленкой SiO_2 . Процесс разрушения изделия становится необратимым.

ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Недостаточная стабильность силицидных покрытий при высокотемпературной эксплуатации (так называемое перераспределение фаз) является наиболее существенным их недостатком [9].

При эксплуатации покрытия в области высоких температур дисилицид служит источником кремния при дальнейших диффузионных процессах, и через некоторое время начинается заметный рост низших силицидных фаз, менее богатых кремнием. Схематическое изображение происходящих фазовых изменений представлено на рис. 12. Теряя кремний, дисилицид превращается в низший силицид с меньшим удельным объемом. Насы-

щаемый металл, напротив, превращается в силицид с большим объемом.

Непрерывное изменение объема покрытия при высокотемпературной эксплуатации приводит к появлению в нем знакопеременных напряжений, образованию трещин и развитию цепочечной пористости. Покрытие со временем теряет сплошность, что приводит к потере защитных свойств и выходу изделия из строя.

Вследствие существенных различий в коэффициентах термического расширения отдельных силицидных фаз ситуация еще больше усугубляется при термоциклировании изделий с покрытиями. Отметим также, что коррозионное разрушение покрытия носит преимущественно точечный характер, т.е. изделие выходит из строя даже тогда, когда площадь участков с разрушенным покрытием незначительна по сравнению с размерами всего изделия.

Основываясь на защитной функции высших силицидных фаз, многие исследователи теоретически максимальным сроком службы покрытия считают время существования дисилицидного слоя [62], хотя реальная работоспособность обычно существенно меньше вследствие указанных выше причин.

Борьбе с диффузионным растворением дисилицидной фазы и повышением ресурса защитного действия покрытия уделяется достаточно большое внимание. Чаще всего используется поверхностное или объемное легирование, а также формирование промежуточных барьерных слоев [64 – 66].

Повысить высокотемпературную стабильность силицидных покрытий можно путем создания термодинамически устойчивых покрытий, послойная конфигурация и микроструктура которых обеспечивает минимальные структурно-фазовые изменения за время заданного срока эксплуатации.

Для разработки технологий формирования таких стабильных покрытий необходимо правильно оценивать степень влияния различных факторов на структурно-фазовое состояние покрытия при высокотемпературной эксплуатации.

При высокотемпературной эксплуатации молибденовых изделий с дисилицидным по-

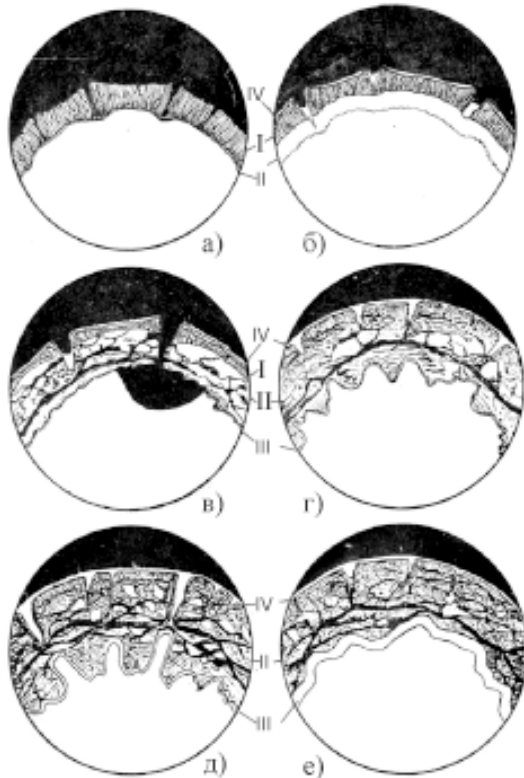


Рис. 12. Фазовые изменения в дисилицидном покрытии в ходе высокотемпературного отжига на воздухе при $1800\text{ }^\circ\text{C}$: а) – исходное покрытие; б) – 3 ч.; в) – 70 ч.; г) – 140 ч.; д) – 300 ч.; е) – 600 ч.; I – MoSi_2 ; II – Mo_5Si_3 ; III – Mo_3Si ; IV – SiO_2 .

крытием вследствие перераспределения фаз в некоторый момент времени формируется промежуточное состояние, соответствующее слоистому композиту состава $\text{Mo-Mo}_5\text{Si}_3\text{-MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3\text{-SiO}_2$.

Экспериментальные графики изменения положения границ фаз относительно исходного положения границы молибденовой подложки и дисилицида близки к параболическим кривым (идеальная диффузионная теория). При временах отжига, по крайней мере, до 12 часов, наблюдается достаточное согласование теоретических и экспериментальных результатов.

ВЫВОДЫ

В настоящее время перечисленные в работе методы силицирования совершенствуются, новое аппаратное оформление часто приводят к возникновению и развитию оригинальных технических вариантов того или иного способа. Ряд усовершенствований, на которые обращено внимание в обзоре, направлены на расширение круга диффузионных покрытий и интенсификации процессов их формирования. Различные методики силицирования подробно излагаются в периодических изданиях и допускают дальнейшую модификацию и совершенствование.

Виды напыляемых покрытий подразделяются по назначению: защитные для повышения долговечности и надежности в агрессивных средах; контактные для повышения работоспособности пар трения и герметизации; специальные для придания поверхности особых физических свойств и декоративные.

Широко применяются ионно-плазменные методы формирования покрытий. Весьма распространено получение силицидов при реакционной диффузии кремния в металлическую подложку. Большинство способов и методов диффузионного насыщения рассмотрены в классификации на основе фазового состояния насыщающей среды.

При формировании толстослойных силицидных покрытий на тугоплавких металлах чаще всего используются химико-термические методы, из которых можно выделить газофазное силицирование порошковым методом. Данный метод характеризуется наиболь-

шей простотой и удобством. Чаще всего реализуется смешанный механизм нанесения диффузионного покрытия. В этом случае температурный интервал формирования желателен выбирать таким, чтобы превалировала диффузия внутренней компоненты.

Порошковый метод чаще всего реализуют в двух основных вариантах: безактивационном и с использованием активаторов (веществ, образующих летучие соединения кремния). Силицирование может осуществляться в порошках кремния, ферросилиция, карбида кремния и других кремнийсодержащих соединений. В качестве инертных добавок, предотвращающих спекание насыщающей среды, используют окись алюминия, шамот, двуокись кремния и др.

С увеличением толщины отдельной фазы или всего слоя покрытия с течением времени на фазовых границах устанавливается равновесие. При этом прямолинейный закон роста слоев переходит в параболический, поскольку процессом, определяющим скорость формирования покрытия, становится диффузионный процесс.

Диффузионные покрытия наследуют геометрию подложки и усиливают все ее дефекты. Это одна из существенных причин недостаточной воспроизводимости результатов силицирования. Кроме этого, к образованию и росту трещин и ухудшению защитного действия покрытия приводят большие изменения объема при образовании новых фаз в ходе реакционной диффузии в системе кремний-молибден. Аналогичные изменения происходят и в системах с другими тугоплавкими металлами, например вольфрамом. Вследствие таких больших объемных изменений в слое дисилицида возникают внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию покрытия. Подбор оптимальной толщины покрытия и скорости его формирования позволяют несколько снизить растрескивание, однако не устраняют его полностью. Наиболее заметный эффект дает двухстадийное или многостадийное формирование дисилицидов через низшие силициды соответствующих металлов.

Молибден с меньшим размером зерна имеет более высокий предел текучести, который

быстро уменьшается с ростом температуры. Такое снижение предела текучести в переходной зоне типично для молибдена и других металлов, которые претерпевают переход от хрупкого к вязкому состоянию, и является основной причиной изменения пластичности.

ЛИТЕРАТУРА

1. High Temperature Structural Silicides//Proc. of the First High Temperature Structural Silicides Workshop, USA, 1991 - Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1992. – 278 p.
2. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б. Защита металлов от коррозии. – Харьков: Вища школа, 1985. – 112 с.
3. Бялобжеский А., Красилов Б., Цирлин М. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – С. 158-160.
4. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. – М.: Металлургия, 1979. – 271 с.
5. Gokhale A.V. and Abbaschian. G.J. The Mo-Si (Molybdenum-Silicon) System//J. Phase Equilibria, 1991. – Vol. 12, No. 4. – P. 493-498.
6. Свечников В., Кочержинский Ю., Юпко Л. Диаграмма состояния системы молибден-кремний//Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1971. – С. 116-119.
7. Chart T.G. Special Points of the Mo-Si System //Met. Sci., 1974. – Vol. 8. – P. 344-348.
8. Massalski T.V. Binary alloy phase diagram. – Pittsburgh: ASM. – 1986. – P. 2666.
9. Нечипоренко Е., Полтавцев Н., Капустин В., Кондратов Ю.Т. Область гомогенности MoSi_2 //Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1973.– Т. 9. – С. 1829-1830.
10. Pankhurst D.A., Yuan Z., Nguyen-Manh D., Abel M.-L. et. al. Electronic structure and bonding in Mo_3Si , Mo_5Si_3 , and $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ alloys investigated by X-ray photoelectron spectroscopy and density-functional theory//Phys. Rev. B, 2005. – Vol. 71. – P. 075114/1-6.
11. Chu F., Thoma D.J., McClellan K., Peralta P., He Y. Synthesis and properties of Mo_5Si_3 single crystals//Intermetallics. – 1999. – Vol. 7. – P. 611-620.
12. Свечников В., Кочержинский Ю., Юпко Л. Свойства силицидов переходных металлов// ДАН УССР, сер. А. – 1970, № 6. – С. 553.
13. Jiang D.E., Carter E.A.. Prediction of strong adhesion at the MoSi_2/Fe interface//Acta Materialia, 2005. – Vol. 53. – P. 4489-4496.
14. Курганский С.И., Левицкая Е.В., Переславцева Н.С. Спектральные характеристики дисилицида молибдена//Вестник Воронежского гос. университета. Серия физика, математика, 2002. – № 1. – С. 43-46.
15. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б., Литовченко С.В. Силицидные покрытия на молибдене//Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1988. – № 10. – С.1739-1741.
16. Hünigschmid O. Silicides of Molybdenum, Tungsten, and Tantalum // Monatsh. Chem. – 1907. – No. 28. – P. 1017-1028.
17. Maxwell W.A. Study of molybdenum disilicide for elevated temperature application//Proc. Metallurgy and Materials Information Meet., Oak Ridge, TN, April 16-18, 1951, Rep. TID-5061.
18. Kanthal, Swed. Patent 155, 836, 1953.
19. Schlichting J. Molybdenum disilicide as a component of modern high temperature composites //High Temp. High Press. – 1978. – No. 10.– P. 241.
20. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1973. – 400 с.
21. Змий В.И., Руденький С.Г. Реакционноактивированная диффузия и вакуумные покрытия – Харьков: НИЦ ХФТИ, 2010. – 158 с.
22. Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов.– М.: Машиностроение, 1964.– 340 с.
23. Дубинин Г.Н. Классификация методов диффузионного насыщения поверхности сплавов металлами//Диффузионные покрытия на металлах. – Киев: Наук. думка, 1965. – С. 3-12.
24. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справ./под ред. Л.С. Ляховича. – М.: Металлургия, 1981. – 420 с.
25. Максимович Г., Шатинский В., Капылов В. Физико-химические процессы при плазменном напылении и разрушении материалов с покрытиями. – К.: Наук. думка, 1983.– 248 с.
26. Хашковский С., Борисенко А., Николаева Л. и др. О взаимодействии в системе металл-покрытие при наплавлении//Высокотемпературная защита материалов.–1981.–С. 191-195.
27. Oxx G., Coffin L. Liquid-phase coating for Mo// J. Trans Metallurg. Soc. AIME. – 1960. – Vol. 218, No. 3. – P. 541.
28. Костиков В.И., Левина Н.П., Левин В.Я. Взаимодействие жидкого кремния с тугоплавкими металлами//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1969. – Т. 1. – С. 152.
29. Арзамасов Б.Н. Термодинамический анализ циркуляционного метода получения покрытий//В кн.: Защитные покрытия на металлах. – К.: Наукова думка, 1968. – С. 68-72.

30. Прокошкин Д., Арзамасов Б., Рябченко Е. Силицирование металлов в тлеющем разряде // Диффузионные покрытия на металлах. – 1965. – С. 38.
31. Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Осипов А.Д., Матюшенко Н.Н. О вакуумном силицировании молибдена с регулируемой скоростью доставки кремния // Жаростойкие покрытия. – 1965. – С. 83-86.
32. Баландин Ю.А., Колпаков А.С. Диффузионное силицирование в псевдооживленном слое // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2006, № 3. – С. 31-35.
33. Заваров А.С., Баскаков А.П., Грачев С.В. Химико-термическая обработка в кипящем слое. – М.: Машиностроение, 1985. – 160 с.
34. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б., Литовченко С.В., Чишкала В.А. Жаростойкие покрытия на молибдене на основе низших силицидных фаз // Жаростойкие неорганические покрытия: Тр. 13-го Всес. совещ. по жарост. покр. – 1990. – С. 183-186.
35. Литовченко С.В., Чишкала В.А., Маслова Т.С., Кириченко В.Г., Грудницкий В.В., Шеремет В.И. Повышение стабильности многофазных силицидных покрытий на молибдене // Вестник национального технич. университета “ХПИ”. – 2005, № 52. – С. 94-98.
36. Сосновский Л.А., Эпик А.Н., Деркач В.Д. Применение активаторов в процессах диффузионного контактного насыщения металлов в порошках // Защитные высокотемпературные покрытия. – 1972. – С. 22-33.
37. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б. и др. Исследование активированного силицирования молибдена с применением метода масс-спектрометрии // Высокотемпературные физико-химические процессы на границе раздела твердое тело-газ. – 1984 – С. 111-113.
38. Змий В.И., Руденький С.Г. Особенности вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов: термодинамика, механизм и кинетика // Металлофизика и новейшие технологии, 1998. – Т. 20, № 10. – С. 69-75.
39. Литовченко С.В. Исследование структуры силицидных покрытий на молибдене // Вісник Харківського університету. Сер. фізична “Ядра, частинки, поля”. – 1998. – № 421. – С. 222-224.
40. Beidler E., Powell C.F., Campbell J.E. Formation of Mo-disilicide coatings // J. Electrochem. Soc.. – 1951. – Vol. 98, No. 2. – P. 511.
41. Литовченко С.В., Нечипоренко Е.П., Чишкала В.А., Шеремет В.И., Широков Б.М. Ускоренное формирование силицидных слоев на молибдене // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (80). – 2001. – № 4. – С. 108-110.
42. Литовченко С.В., Чишкала В.О., Івко Т.В., Гранкін С.С. Вплив термодифузії на формування силіцидів молібдену // Вестник нац. технич. унта “ХПИ”. – 2007, № 31. – С. 19-25.
43. Змий В.И. Некоторые вопросы реакционной диффузии в бинарных многофазных системах // Металлофизика и новейшие технологии. – 1996. – Т. 18, № 1. – С. 53-61.
44. Литовченко С.В., Чишкала В.О., Маслова Т.С., Зубова С.Ю. Структура многослойного силицидного покрытия и его стабильность // Вестник Нац. техн. универ. “ХПИ”. – 2002. – № 17. – С. 127-130.
45. Способ силицирования молибденовых изделий. – А.с. СССР № 1256437. МКИ С23 С10/52/Е.П. Нечипоренко, А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко. – № 3750554/22-02. Заявл. 05.06.1984.
46. Беккерев И.В. Металлы и сплавы – марки и химический состав // Ульяновск: УлГТУ, 2007. – С. 218.
47. <http://www.infogeo.ru/metalls/news/>; <http://www.mineral.ru>
48. ТУ 48-19-203-85. Прутки из молибдена металлокерамического и вакуумной плавки, неотожженные. Технические условия.
49. ТУ 11-77 (Яе0.021.057 ТУ). Прутки молибденовые.
50. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 294 с.
51. Литовченко С.В., Береснев В.М., Малыхина Т.В., Гравнова Л.В. Исследование рекристаллизации промышленных марок молибдена // Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т. 9, № 2. – С. 142-149.
52. Молибден / Под ред. А.К. Натансона. – М.: Иностран. лит., 1959. – 304 с.
53. Нечипоренко Е.П., Литовченко С.В., Чишкала В.А., Маслова Т.С. Влияние меди на высокотемпературную стабильность силицидных покрытий на молибдене // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: Тезисы докл. – 1996. – С. 45.
54. Способ получения силицидных покрытий на молибдене и его сплавах. – А.с. СССР № 1231904. МКИ С 23 С 12/02/Е.П. Нечипорен-

- ко, А.П.Петриченко, Ю.Б. Павленко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко. – № 370516/22-02. Заявл. 21.04.1984.
55. Способ силицирования изделий из молибдена. – А.с. СССР № 1251565. МКИ С23 С10/52/Е.П. Нечипоренко, А.П. Петриченко, Павленко Ю.Б., Новицкий А.П., Чишкала В.А., С.В. Литовченко. – № 3744882/22-02, 3742675/22-02. Заявл. 18.05.1984.
 56. Павленко Ю.Б., Литовченко С.В., Чишкала В.А., Маслова Т.С. Исследование процесса силицирования молибдена в смесях на основе химических соединений//Деп. в ОНИИТЭ-ХИМ, № 466-СП90, 21.06.90. Опубл. в “Деп. рук.”, 1990, № 11, б/о 314.
 57. Способ силицирования изделий из молибдена. – А.с. СССР № 1440078. МКИ С 23 С 10/44. Е.П. Нечипоренко, Ю.Б. Павленко, А.П. Петриченко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко. – № 4217077/31-02. Заявл. 25.03.1987.
 58. Нечипоренко Е.П., Павленко Ю.Б., Чишкала В.А., Литовченко С.В.. Формирование эвтектических силицидных покрытий на молибдене//Порошковая металлургия. – 1993. – № 9-10. – С. 43-46.
 59. Бялобжеский А.В., Цирлин М.С. Принципы защиты тугоплавких металлов от высокотемпературного окисления//Защитные покрытия. – 1979. – С. 3-8.
 60. Литовченко С.В., Маслова Т.С., Матвиенко Д.С. и др. Высокотемпературная стабильность силицидных покрытий на молибдене и других тугоплавких металлах//Вісник Харківського національного університету, серія фізична “Ядра, частинки, поля”. – 2001. – № 529, Вип. 3/15. – С. 64-66.
 61. Шатинский В.Ф., Нестеренко А.И. Защитные диффузионные покрытия. – К.: Наукова думка, 1988. – 277 с.
 62. Литовченко С.В., Нечипоренко Е.П., Чишкала В.А. и др. Исследование особенностей фазообразования в системе кремний-молибден //ВАНТ. Сер. “Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники”. – Вып. № 6 (7), 7 (8). – 1998. – С. 239-241.
 63. Нечипоренко Е.П., Павленко Ю.Б., Литовченко С.В., Чишкала В.А.. Формирование эвтектических силицидных покрытий на молибдене //Порошковая металлургия.– 1993. – № 9-10. – С. 43-46.
 64. Дзядыкевич Ю. Шляхи підвищення жаростійкості виробів із тугоплавких металів від високотемпературного окислення//Українська наука: минуле сучасне, майбутнє: Збірник наукових праць. – 2008, Вип. 13. – С. 20-28.
 65. Бурыкина А.Л., Дзядыкевич Ю.В., Эпик А.П., Сосновский Л.А. Применение боридных покрытий в качестве диффузионных барьеров для тугоплавких металлов//Неорганические и органосиликатные покрытия. – 1975. – С.195-203.

LITERATURA

1. High Temperature Structural Silicides//Proc. of the First High Temperature Structural Silicides Workshop, USA, 1991 - Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1992. – 278 p.
2. Nechiporenko E., Petrichenko A., Pavlenko Yu. Zashchita metallov ot korrozii. – Kharkov.: Vischa shkola, 1985. – 112 s.
3. Byalobzheskij A.V., Krasilov B.I., Cirilin M.S. Vysokotemperaturnaya korroziya i zashchita sverhtugoplavkih metallov. – М.: Atomizdat, 1977. – S. 158-160.
4. Samsonov G.V., Dvorina L.A., Rud B.M. Silicidy. – М.: Metallurgiya, 1979. – 271 s.
5. Gokhale A.V. and Abbaschian. G.J. The Mo-Si (Molybdenum-Silicon) System//J. Phase Equilibria. – 1991. – Vol.12, No. 4. – P. 493-498.
6. Svechnikov V., Kocherzhinskij Yu., Yupko L. Diagramma sostoyaniya sistemy molibden-kremnij //Diagrammy sostoyaniya metallicheskih sistem. – 1971. – S. 116-119.
7. Chart T.G. Special Points of the Mo-Si System//Met. Sci. – 1974. – Vol. 8. – P. 344-348.
8. Massalski T.B. Binary alloy phase diagram. – Pittsburgh: ASM, 1986. – P. 2666.
9. Nechiporenko E., Poltavcev N., Kapustin V., Kondratov Yu.T. Oblast' gomogennosti MoSi₂//Izv. AN SSSR. Neorg. mater. – 1973. – Т. 9. – S. 1829-1830.
10. Pankhurst D.A., Yuan Z., Nguyen-Manh D., Abel M.-L. et. al. 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. V. – 2005. – Vol. 71. – P. 075114/1-6.
11. Chu F., Thoma D.J., McClellan K., Peralta P., He Y. Synthesis and properties of Mo₅Si₃ single crystals//Intermetallics. – 1999. – Vol. 7. – P. 611-620.
12. Svechnikov B.H., Kocherzhinskij Yu.A., Yupko L.M. Svoystva silicidov perehodnyh metallov //DAN USSR, ser. A. – 1970. – № 6. – S. 553.
13. Jiang D.E., Carter E.A.. Prediction of strong adhesion at the MoSi₂/Fe interface//Acta Materialia. – 2005. – Vol. 53. – P. 4489-4496.
14. Kurganskij S., Levickaya E., Pereslavceva N. Spektralnye karakteristiki disilicida molibdena//

- Vestnik Voronezhskogo gos. universiteta. Seriya fizika, matematika. – 2002. – № 1. – S. 43-46.
15. Nechiporenko E.P., Petrichenko A.P., Pavlenko Yu.B., Litovchenko S.V. Silicidnye pokrytiya na molibdene//Izv. AN SSSR. Neorgan. mater. – 1988. – № 10. – S.1739-1741.
 16. Hünigschmid O. Silicides of Molybdenum, Tungsten, and Tantalum//Monatsh. Chem. – 1907. – No. 28. – P. 1017-1028.
 17. Maxwell W.A. Study of molybdenum disilicide for elevated temperature application//Proc. Metallurgy and Materials Information Meet., Oak Ridge, TN. – 1951. – Rep. TID-5061.
 18. Kanthal, Swed. – Patent 155, 836, 1953.
 19. Schlichting J. Molybdenum disilicide as a component of modern high temperature composites //High Temp. High Press. –1978. – No. 10.– P. 241.
 20. Samsonov G.V., Epik A.P. Tugoplavkie pokrytiya. – M.: Metallurgiya, 1973. – 400 s.
 21. Zmij V.I., Rudenkij S.G. Reakcionnoaktivirovannaya diffuziya i vakuumnye pokrytiya. – Har'kov: NNC HFTI, 2010. – 158 s.
 22. Dubinin G.N. Diffuzionnoe hromirovanie splavov. – M.: Mashinostroenie, 1964. – 340 s.
 23. Dubinin G.N. Klassifikaciya metodov diffuzionnogo nasyscheniya poverhnosti splavov metallami//Diffuzionnye pokrytiya na metallah. – 1965. – S. 3-12.
 24. Himiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov. Sprav./Pod red. L.S. Lyahovicha. – M.: Metallurgiya, 1981. – 420 s.
 25. Maksimovich G.G., Shatinskij V.F., Kapylov V.I. Fiziko-himicheskie processy pri plazmennom napylenii i razrushenii materialov s pokrytiami. – K.: Nauk. dumka, 1983. – 248 s.
 26. Hashkovskij S.V., Borisenko A.I., Nikolaeva L.V. i dr. O vzaimodejstvii v sisteme metall-pokrytie pri naplavlennii//Vysokotemperaturnaya zaschita materialov. – 1981. – S. 191-195.
 27. Oxx G., Coffin L. Liquid-phase coating for Mo//J. Trans Metallurg. Soc. AIME. – 1960. – Vol. 218, No. 3. – P. 541.
 28. Kostikov V.I., Levina N.P., Levin V.Ya. Vzaimodejstvie zhidkogo kremniya s tugoplavkimi metallami//Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy. – 1969. – T. 1. – S. 152.
 29. Arzamasov B.N. Termodinamicheskij analiz cirkulyacionnogo metoda polucheniya pokrytij. V kn.: Zashitnye pokrytiya na metallah. – K.: Naukova dumka, 1968. – S. 68-72.
 30. Prokoshkin D.A., Arzamasov B.N., Ryabchenko E.V. Silicirovanie metallov v tleyuschem razryade//Diffuzionnye pokrytiya na metallah. – K.: Nauk. Dumka, 1965. – S. 38.
 31. Ivanov V.E., Nechiporenko E.P., Osipov A.D., Matyushenko N.N. O vakuumnom silicirovanii molibdena s reguliruemoy skorostyu dostavki kremniya//Zharostojkie pokrytiya. – 1965. – S. 83-86.
 32. Balandin Yu.A., Kolpakov A.S. Diffuzionnoe silicirovanie v psevdoozhizhennom sloe//Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. – 2006, № 3. – S. 31-35.
 33. Zavarov A.S., Baskakov A.P., Grachev S.V. Himiko-termicheskaya obrabotka v kipyaschem sloe. – M.: Mashinostroenie, 1985. – 160 s.
 34. Nechiporenko E.P., Petrichenko A.P., Pavlenko Yu.B., Litovchenko S.V., Chishkala V.A. Zharostojkie pokrytiya na molibdene na osnove nizshih silicidnyh faz//Zharostojkie neorganicheskie pokrytiya: Tr. 13-go Vses. sovesch. po zharost. pokr. – 1990. – S. 183-186.
 35. Litovchenko S.V., Chishkala V.A., Maslova T.S., Kirichenko V.G., Grudnickij V.V., Sheremet V.I. Povyshenie stabilnosti mnogofaznyh silicidnyh pokrytij na molibdene//Vestnik nacionalnogo tehnic. universiteta “HPI”. – 2005. – № 52. – S. 94-98.
 36. Sosnovskij L.A., Epik A.N., Derkach V.D. Primenenie aktivatorov v processah diffuzionnogo kontaktnogo nasyscheniya metallov v poroshkah //Zashitnye vysokotemperaturnye pokrytiya. – 1972. – S.22-33.
 37. Nechiporenko E.P., Petrichenko A.P., Pavlenko Yu.B. i dr. Issledovanie aktivirovannogo silicirovaniya molibdena s primeneniem metoda mass-spektrometrii//Vysokotemperaturnye fiziko-himicheskie processy na granice razdela tverdoe telo-gaz. – 1984 – S. 111-113.
 38. Zmij V.I., Ruden'kij S.G.. Osobennosti vakuumnogo aktivirovannogo diffuzionnogo nasyscheniya metallov: termodinamika, mehanizm i kinetika // Metallofizika i novejschie tehnologii. – 1998. – T. 20, № 10. – S. 69-75.
 39. Litovchenko S.V. Issledovanie struktury silicidnyh pokrytij na molibdene//Visnik Harkivskogo universitetu. Ser. fizichna “Yadra, chastinki, polya”. – 1998, № 421. – S. 222-224.
 40. Beidler E., Powell C.F., Campbell J.E. Formation of Mo-disilicide coatings//J. Electrochem. Soc. – 1951. – Vol. 98, No. 2. – P. 511.
 41. Litovchenko S.V., Nechiporenko E.P., Chishkala V.A., Sheremet V.I., Shirokov B.M.. Uskorennoe formirovanie silicidnyh sloev na molibdene//VANT. Ser. Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie (80). – 2001. – № 4. – S. 108-110.
 42. Litovchenko S.V., Chishkala V.O., Ivko T.V., Grankin S.S.. Vpliv termodifuzii na formuvannya

- silicidiv molibdenu//Vestnik nac. tehnic. un-ta "HPI". – 2007. – № 31. – S. 19-25.
43. Zmij V.I. Nekotorye voprosy reakcionnoj diffuzii v binarnykh mnogofaznykh sistemah//Metallofizika i nov. tehnol. – 1996. – T. 18, № 1. – S. 53-61.
 44. Litovchenko S.V., Chishkala V.O., Maslova T.S., Zubova S.Yu. Struktura mnogoslojnogo silicidnogo pokrytiya i ego stabilnost//Vestnik Nac. tehn. univer. "HPI". – 2002, № 17. – S. 127-130.
 45. Sposob silicirovaniya molibdenovykh izdelij. – A.s. SSSR № 1256437. MKI S23 S 10/52/ E.P. Nechiporenko, A.P. Petrichenko, Yu.B. Pavlenko, V.A. Chishkala, S.V. Litovchenko. – № 3750554/22-02. Zayavl. 05.06.1984.
 46. Bekkerov I.V. Metally i splavy – marki i himicheskij sostav//Ulyanovsk: UIGTU. – 2007. – S. 218.
 47. <http://www.infoge.ru/metalls/news/>; <http://www.mineral.ru>
 48. TU 48-19-203-85. Prutki iz molibdena metallokeramicheskogo i vakuumnoj plavki, neotozhzhenye. Tehnicheskie usloviya.
 49. TU 11-77 (Yae0.021.057 TU). Prutki molibdenovye.
 50. Kolachev B.A., Livanov V.A., Elagin V.I. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka cvetnykh metallov i splavov. – M.: Metallurgiya, 1988. – 294 s.
 51. Litovchenko S.V., Beresnev V.M., Malyhina T.V., Gravnova L.V. Issledovanie rekristallizacii promyshlennykh marok molibdena//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti, 2011. – T. 9, № 2. – S. 142-149.
 52. Molibden / Pod red. A. K. Natansona // M.: Inostr. lit., 1959. – 304 s.
 53. Nechiporenko E.P., Litovchenko S.V., Chishkala V.A., Maslova T.S. Vliyaniye medi na vysokotemperaturnuyu stabilnost silicidnykh pokrytij na molibdene//Evoluciya defektnykh struktur v kondensirovannykh sredah: Tezisy dokl. – 1996. – S. 45.
 54. Sposob polucheniya silicidnykh pokrytij na molibdene i ego splavah.–A.s. SSSR № 1231904. MKI S 23 S 12/02/E.P. Nechiporenko, A.P. Petrichenko, Yu.B. Pavlenko, V.A. Chishkala, S.V. Litovchenko. – № 370516/22-02. Zayavl. 21.04.1984.
 55. Sposob silicirovaniya izdelij iz molibdena.–A.s. SSSR № 1251565. MKI S 23 S 10/52/E.P. Nechiporenko, A.P. Petrichenko, Yu.B. Pavlenko, A.P. Novickij, V.A. Chishkala, S.V. Litovchenko. – № 3744882/22-02, 3742675/22-02. Zayavl. 18.05.1984.
 56. Pavlenko Yu., Litovchenko S., Chishkala V., Maslova T. Issledovanie processa silicirovaniya molibdena v smesyah na osnove himicheskikh soedinenij//Dep. v ONIIT 'EHIM, № 466-CII90, 21.06.90. Opubl. v "Dep. ruk.", 1990, № 11, b/o 314.
 57. Sposob silicirovaniya izdelij iz molibdena.–A.s. SSSR № 1440078. MKI S 23 S 10/44/E.P. Nechiporenko, Yu.B. Pavlenko, A.P. Petrichenko, V.A. Chishkala, S.V. Litovchenko. – № 4217077/31-02. Zayavl. 25.03.1987.
 58. Nechiporenko E., Pavlenko Yu., Chishkala V., Litovchenko S.V. Formirovaniye evtekticheskikh silicidnykh pokrytij na molibdene//Poroshkovaya metallurgiya. – 1993. – № 9-10. – S. 43-46.
 59. Byalobzheskij A.V., Cirlin M.S. Principy zaschity tugoplavki metallov ot vysokotemperaturnogo okisleniya//Zaschitnye pokrytiya. – 1979. – S. 3-8.
 60. Litovchenko S.V., Maslova T.S., Matvienko D.S. i dr. Vysokotemperaturnaya stabil'nost' silicidnykh pokrytij na molibdene i drugih tugoplavki metallah //Visnik Harkivskogo nacionalnogo universitetu. seriya fizichna "Yadra, chastinki, polya". – 2001. – № 529. – Vip. 3/15. – S. 64-66.
 61. Shatinskij V.F., Nesterenko A.I. Zaschitnye difuzionnye pokrytiya. – K.: Naukova dumka, 1988. – 277 s.
 62. Litovchenko S.V., Nechiporenko E.P., Chishkala V.A. i dr. Issledovanie osobennostej fazoobrazovaniya v sisteme kremnij-molibden//VANT. Ser. "Vakuum, chistye metally, sverhprovodniki". – 1998.– Vyp. № 6 (7), 7 (8). – S. 239-241.
 63. Nechiporenko E.P., Pavlenko Yu.B., Litovchenko S.V., Chishkala V.A. Formirovaniye evtekticheskikh silicidnykh pokrytij na molibdene//Poroshkovaya metallurgiya. – 1993. – № 9-10. – S. 43-46.
 64. Dzyadikevich Yu. Shlyahi pidvischennya zharostijkosti virobiv iz tugoplavki metaliv vid vysokotemperaturnogo okisleniya//Ukraińska nauka: minule suchasne, majbutne: Zbirnik naukovih prac. – 2008. – Vip. 13. – S. 20-28.
 65. Burykina A.L., Dzyadykevich Yu.V., Epik A.P., Sosnovskij L.A. Primeneniye boridnykh pokrytij v kachestve diffuzionnykh barerov dlya tugoplavki metallov//Neorganicheskie i organosilikatnye pokrytiya. – 1975. – S.195-203.