

## ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНО-СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МОЛИБДЕНЕ

**С.В. Литовченко, В.М. Береснев, В.А. Чишкала, А.Г. Кунда**

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

Поступила в редакцию 03.12.2013

В работе проанализирована информация по окислению дисилицида молибдена. Проведен анализ влияния структурно-фазового состояния силицида на окисление. Экспериментально получены окисленные образцы молибдена с дисилицидным покрытием. Проведено исследование свойств слоистой оксидно-силицидной системы.

**Ключевые слова:** молибден, покрытия, дисилицид, окисление, диоксид кремния, микроструктура, склерометрия.

## ОТРИМАННЯ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДНО-СИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТІВ НА МОЛІБДЕНІ

**С.В. Литовченко, В.М. Береснев, В.А. Чишкала, А.Г. Кунда**

У роботі проаналізовано інформацію про окислення дисиліциду молибдену. Проведено аналіз впливу структурно-фазового стану силіциду на окислення. Експериментально отримані окислені зразки молибдену з дисиліцидним покриттям. Проведено дослідження властивостей шаруватої оксидно-силіцидної системи.

**Ключові слова:** молибден, покриття, дисиліцид, окислення, діоксид кремнію, мікроструктура, склерометрія.

## PREPARATION AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF OXIDE-SILICIDE COATINGS ON MOLYBDENUM

**S.V. Lytovchenko, V.M. Beresnev, V.A. Chyshkala, A.G. Kunda**

Information on the molybdenum disilicide oxidation was analyzed in the work. Analysis of the influence of structural and phase state silicide on the oxidation are presented. Oxidized samples with molybdenum disilicide coating obtained experimentally. Properties of the oxide-silicide layered systems investigated.

**Keywords:** molybdenum, coatings, disilicide, oxidation, silica, microstructure, scratch-testing.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время внедрение многих современных прогрессивных технологий требует от материаловедов создания новых и усовершенствования известных материалов, которые были бы в состоянии сохранять приемлемые эксплуатационные характеристики в условиях постоянно растущих требований производства. Большинство применяемых сегодня металлических и неметаллических материалов должны объединять в себе ряд особых физико-механических и химических свойств. Эти свойства, с одной стороны, должны обеспечивать противодействие разрушающим внешним факторам, а с другой стороны, могут иметь взаимоисключающее действие. Поскольку возможности традиционных материалов по уровню многих характеристик практически исчерпаны, усилия исследователей направлены на поиск нетрадиционных решений, одним из которых является применение композитов [1].

Определение и обобщение связей в цепочке “состав-структура-свойства” является необходимым этапом для выяснения объективных закономерностей получения определенных материалов и позволяет специалисту не только грамотно выбирать материал, но и эффективно его эксплуатировать.

Важным классом композиционных материалов являются слоистые структуры, сформированные подложками с требуемыми конструктивными характеристиками и наружными функциональными покрытиями различного назначения. Такие покрытия позволяют существенно расширить сферы применения различных материалов [2, 3].

Силициды тугоплавких металлов, в частности молибдена, находят применение в различных сферах науки и техники в качестве конструкционных материалов для получения изделий специального назначения, матричных или армирующих составляющих композиционных материалов, консолидирован-

ных материалов для изготовления высокотемпературных изделий, материалов основы защитных высокотемпературных покрытий, материалов для изготовления элементов электронной базы приборов и устройств [4]. По всем перечисленным типам силицидных материалов ведутся достаточно активные работы по улучшению свойств и усовершенствованию технологий. Особенностью последних 10 – 20 лет является тенденция перехода от универсальности материалов к их резкой специализации, что требует дополнительных работ по оптимизации технологий для управления структурно-фазовым состоянием материалов с целью получения конкретного специфического силицидного материала для конкретных эксплуатационных условий.

Основными вариантами использования силицидов молибдена при высоких температурах в кислородосодержащих средах являются:

- компактированные изделия на основе дисилицида молибдена или его смеси с другими соединениями (дисилицидом вольфрама, карбидами, боридами и др.), получаемые методами порошковой металлургии [5];
- высокотемпературные силицидные покрытия различного фазового состава и структуры, получаемые различными технологиями, чаще всего при реакционной диффузии [6], сегодня наиболее распространены покрытия, состоящие в основном из дисилицида молибдена [7].

### АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА

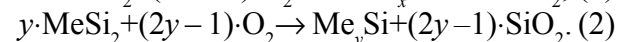
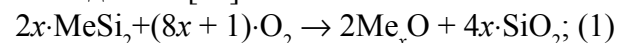
Отличная коррозионная стойкость дисилицида молибдена при высоких (более 1500 °С) температурах является следствием его окисления и формирования на поверхности защитного слоя, состоящего в основном из диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  [8] и препятствующего проникновению кислорода к поверхности металла. Свойства этого защитного слоя – сплошность, толщина, химический состав, структура, адгезия, газопроницаемость и др. – определяют в конечном счете жаростойкость и температуроустойчивость дисилицида мо-

либдена в различных эксплуатационных условиях.

Окисление дисилицида молибдена исследуется более полувека [9 – 11], многие аспекты этого процесса достаточно подробно освещены, особенно в отношении чистого компактного дисилицида [12] и мелкодисперсного дисилицидного порошка [13]. Несмотря на это, информация о механизмах и кинетике окисления дисилицида молибдена недостаточна и различна у разных авторов. Эти расхождения чаще всего обусловлены изучением силицидов, полученных различными методами, в различных условиях и характеризующихся вследствие этого различным структурно-фазовым состоянием.

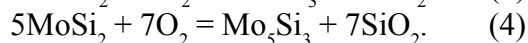
Большинство авторов придерживаются мнения, что при окислении дисилицидов реализуются либо преимущественное избирательное окисление кремния, либо или одновременное окисление металла и кремния.

Вероятные реакции окисления силицидов выглядят так [14]:



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

Применяя формулы (1) и (2) к окислению дисилицида молибдена получим хорошо известные [15] выражения:



Поскольку сродство кремния к кислороду значительно выше, чем аналогичная характеристика молибдена, при окислении дисилицида молибдена вероятнее наблюдать селективное окисление кремния с образованием его диоксида, однако этот случай реализуется только при достаточно высоких температурах. Причинами указанной неоднозначности схемы окислительного процесса являются раз-

личные скорости диффузии кремния в дисилициде молибдена и кислорода в оксидной пленке, а также различная скорость испарения и летучесть оксида молибдена  $\text{MoO}_3$  при разных температурах.

В дисилициде молибдена скорость диффузии кремния ниже скорости диффузии кислорода в диоксиде кремния [14], что делает возможным в этой системе одновременное образование оксидов металла и кремния.

Заметное окисление  $\text{MoSi}_2$  начинается на его поверхности при температуре около  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , а при  $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  дисилицид молибдена на поверхности уже не обнаруживается. В области относительно низких температур (по крайней мере до  $500\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ ) в начальной стадии в результате окисления по реакции (3) формируется защитная пленка диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  и оксид молибдена  $\text{MoO}_3$ , при этом увеличение длительности процесса окисления приводит к линейному росту привеса образцов. Образованию трехоксида молибдена может предшествовать формирование так называемых переходных фаз Магнели ( $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  и  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ) [16], сохраняющих относительную стабильность до  $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ . С учетом этого некоторые авторы разделяют начальную стадию окисления на три самостоятельных последовательных процесса:

а) образование на поверхности дисилицида молибдена аморфной матрицы  $\text{SiO}_2$ , армированной наноразмерными включениями кристаллических частиц оксида  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ;

б) превращение частиц фазы  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  в наноразмерные частицы оксида  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  при дальнейшей диффузии кислорода;

в) окисление  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  до образования устойчивого оксида  $\text{MoO}_3$  [17], скорость окисления на данном этапе определяется в основном скоростью испарения  $\text{MoO}_3$ .

Переход от неселективного окисления дисилицида к высокотемпературному селективному окислению кремния для формирования защитного слоя  $\text{SiO}_2$  по данным [18] начинается между  $500$  и  $550\text{ }^\circ\text{C}$  и продолжается по данным [19] вплоть до температуры сублимации  $\text{MoO}_3$  ( $1155\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Неселективное окисление, сопровождающееся сначала увеличением количества  $\text{MoO}_3$  в оксидном слое (рис. 1), а затем уменьшени-

ем его содержания вследствие интенсификации испарения, приводит к росту внутренних напряжений и возникновению в силициде трещин, доходящих до металлической основы и приводящих к разрушению покрытия.

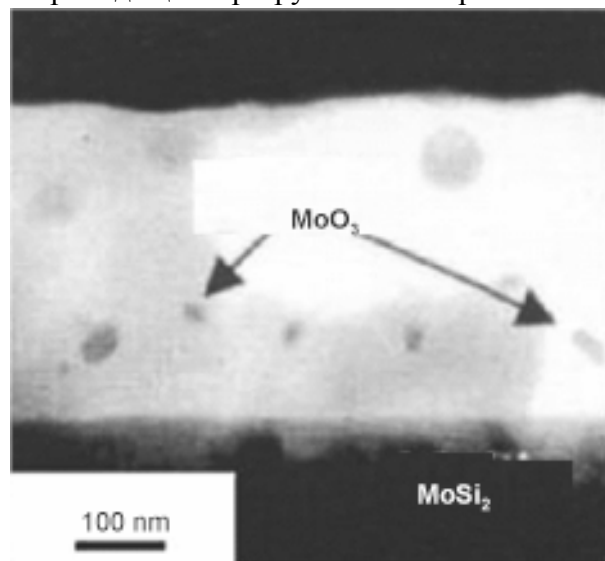


Рис. 1. Оксидный слой на  $\text{MoSi}_2$ , полученный при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , ПЭМ [14, с. 229].

Низкотемпературным процессам при окислении дисилицида молибдена уделяется много внимания в первую очередь вследствие того, что при его хорошей стойкости к окислению при высоких температурах дисилицид молибдена катастрофически разрушается в некотором промежуточном низкотемпературном диапазоне (около  $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ ). В материале наблюдается так называемое явление “чумы” (“pest phenomenon”, по аналогии со сходным по механизму протекания явлением оловянной чумы – “tin pest”):  $\text{MoSi}_2$  легко окисляется на воздухе и через несколько часов превращается в порошок [20]. Показателем предрасположенности к разрушению может быть зернограничное упрочнение, вызванное локальной концентрацией кислорода или азота при нагревании соединений на воздухе.

Наличие слабо испаряющегося оксида молибдена является необходимым условием для разрушения силицида по механизму “чумы”, когда недостаточность низкотемпературного механизма окисления приводит к образованию слабо связанного с поверхностью порошка, а не сплошной защитной пленки [21].

Реальная композиционная и структурная дефектность силицидных материалов (наличие примесей, пор, трещин) влияют на кине-

тику окисления таким образом, что интервал возможного проявления “чумы” расширяется до 200 – 1000 °С.

При температурах меньше 750 °С испарение  $\text{MoO}_3$  достаточно слабое, и рост твердых фаз  $\text{MoO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  происходит по параболическому закону.

Поскольку давление пара триоксида молибдена быстро растет с температурой (рис. 2), повышение температуры окисления резко увеличивает скорость испарения  $\text{MoO}_3$  из оксидного слоя. По оценкам авторов [14] давление паров оксида молибдена, необходимое для формирования при окислении в промежуточной области температур окалины из чистого диоксида кремния, составляет 10 Па и достигается при температуре порядка 850 °С.

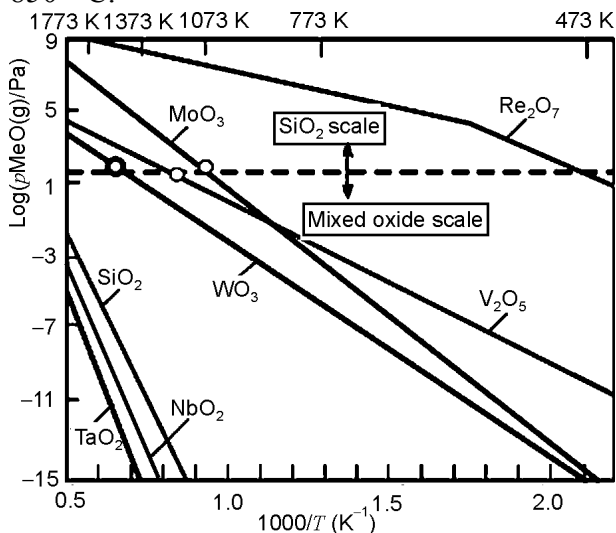


Рис. 2. Давление паров различных оксидов металлов [14].

После формирования пленки  $\text{SiO}_2$  на всей поверхности оксид молибдена  $\text{MoO}_3$  перестает быть основным продуктом окисления дисилицида молибдена, наблюдается селективное окисление кремния, скоростноопределяющим процессом становится диффузия, и процесс протекает по реакции (4). Диффузия кислорода через слой  $\text{SiO}_2$  является фактором, определяющим жаростойкость силицидного покрытия после образования сплошной защитной оксидной пленки. Повреждения этой пленки ликвидируются путем образования новых порций кремнезема при улетучивании новых порций  $\text{MoO}_3$ .

Силицидная фаза  $\text{Mo}_3\text{Si}_3$ , формирующаяся по уравнению (4) под пленкой  $\text{SiO}_2$ , обнару-

живается во многих случаях, особенно при окислении порошкового дисилицида [19, 21 – 23]. Образование  $\text{Mo}_3\text{Si}_3$  термодинамически выгодно, особенно при малых парциальных давлениях кислорода, кроме того, вследствие более высокого потенциала окисления кремния для формирования однофазного слоя диоксида кремния предпочтительным будет диффузионный процесс из обедненной кремнием силицидной фазы [21]. Сказанное подтверждают факты обнаружения под оксидным слоем некоторого количества фазы  $\text{Mo}_3\text{Si}$  [24] или даже чистого молибдена [25], хотя это связано с конкретными технологическими особенностями получения исследуемого силицидного материала.

Оксидная пленка состава  $\text{SiO}_2$  находится чаще всего в аморфно-кристаллическом состоянии и кроме уже упомянутой аморфной матрицы [26, 27] может содержать некоторое количество тридимита [22] или кристобалита [23], причем превращение “тридимит-кристобалит” происходит в температурном интервале около 1300 °С и ускоряет образование диоксида кремния [22].

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

При высоких температурах окисление дисилицида не приводит к формированию сколь-либо заметной прослойки низшего силицида, поскольку кремний на образование диоксида поступает из дисилицидной фазы. Содержание кремния в дисилицидном покрытии зависит от способа и условий его формирования, поэтому, например, в случае диффузионных силицидных покрытий, дисилицид не претерпевает фазового изменения, он теряет кремний в пределах своей области гомогенности, которая может существенно изменяться в зависимости от степени равновесности процесса фазового изменения [28 – 30].

Поскольку скорость диффузии кремния сквозь пленку диоксида к поверхности очень мала, после формирования сплошной тонкой пленки  $\text{SiO}_2$  начинается весьма медленный процесс ее роста (утолщения). Так, при 1700 – 1800 °С за несколько сотен часов формируется слой оксида толщиной не более 10 мкм [31].

Разрушение силицидных покрытий на молибдене при относительно низких температурах (ниже 1550 °С) происходит в связи с кристаллизацией аморфной пленки  $\text{SiO}_2$  в местах выхода микротрещин на поверхность. Этот процесс связан с образованием в глубоких трещинах окисла молибдена. Легирование аморфной пленки двуокиси кремния указанным окислом вызывает ее ускоренную кристаллизацию и потерю защитных свойств.

При температурах 1550 – 1800 °С защитная пленка  $\text{SiO}_2$  заполняет трещины в силицидных слоях, увеличивая их жаростойкость. Уровень жаростойкости силицидов молибдена определяется скоростью формирования этой пленки, которая, как уже указывалось, определяется наличием достаточного для образования  $\text{SiO}_2$  количества кремния.

В области температур, превышающих 1800 °С существенным может стать процесс испарения кремния с поверхности в виде монооксида кремния  $\text{SiO}$ . Такое испарение снижает эффективность защитного действия пленки диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  в связи с ускоренным ее утончением, повышением дефектности и проницаемости.

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

## ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образцы для исследований размером 20×30 мм механически вырезали из листового молибдена марки МЧ толщиной 2 мм. Дисилицидное покрытие получали путем двухста-

дийного диффузионного насыщения с промежуточным вакуумным отжигом [32]. На первой стадии пластинчатые образцы помещали в капсулу из молибденовой фольги, наполненную гранулами предварительно спеченного дисилицида молибдена (размер гранул 3 – 10 мм), и отжигали в вакууме 0,06 Па при температуре 1800 °С в течение 2 – 8 часов. В результате получали на поверхности молибденовых пластин покрытие из силицида  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  толщиной около 40 – 120 мкм. Для снятия внутренних напряжений и удаления избыточного кремния из покрытия силицированные образцы отжигали в вакууме при 1620 – 1670 °С в течение 10 – 12 минут, после чего погружали в гранулированную засыпку из дисилицида вольфрама и отжигали в вакууме при 1700 – 1800 °С. Изначально такая трехступенчатая схема обработки была создана для получения низкодефектного комплексного двухслойного покрытия, содержащего внутреннюю прослойку низшего силицида  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  и наружный слой дисилицида молибдена  $\text{MoSi}_2$ , причем толщина дисилицидной фазы составляет 0,25 – 0,5 толщины всего покрытия. Поскольку нашей задачей было получение компактного дисилицидного покрытия с отсутствием избыточного кремния, малой дефектностью и низким уровнем внутренних напряжений, то длительность завершающего отжига подбирали экспериментально для реализации полного превращения фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  в дисилицид при ее донасыщении кремнием (3 – 10 часов). В результате обработки получали качественное дисилицидное покрытие толщиной 50 – 240 мкм.

Для формирования на поверхности силицида оксидного слоя образцы подвергали косвенному нагреву в воздушной среде при температуре 500 – 1850 °С в течение 5 – 60 часов.

Низкотемпературный (до 1250 °С) отжиг образцов проводили в камерной электропечи со спиральными нагревательными элементами из сплава Х27Ю5Т. Для высокотемпературного отжига использовали оригинальную высокотемпературную печь [33], содержащую металлический кожух с электроизолированными водоохлаждаемыми токоподводами и теплоизолированной рабочей камерой, где размещены нагревательные

элементы специальной конструкции из молибдена с комбинированным по длине изделия силицидным покрытием. Нагреватели изготовлены по технологиям [34, 35], предусматривающим многостадийное диффузионное силицирование в чередующихся кремнийсодержащих составах с различной упругостью пара кремния (элементарный кремний и дисилициды тугоплавких металлов). На поверхности рабочей части нагревательных элементов сформировано покрытие состава  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , а на концевых участках нанесен наружный слой дисилицида молибдена.

После окисления получали молибденовые пластины с многослойным оксидно-силицидным покрытием (рис. 3).

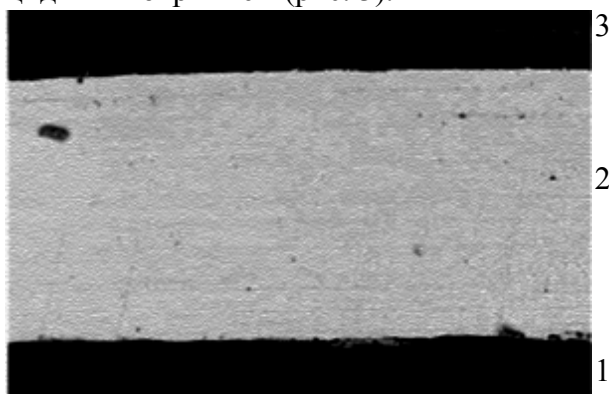


Рис. 3. Покрытие, полученное после окисления дисилицидного слоя при 1100 °С: 1 – Mo, 2 –  $\text{MoSi}_2$  (~60 мкм), 3 – диоксид кремния (~10 мкм).

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ

Физико-механические характеристики оксидно-силицидных многослойных покрытий являются важнейшим показателем, определяющим возможность и целесообразность их использования для высокотемпературной эксплуатации в готовых изделиях [36, 37], поэтому экспериментальные исследования таких покрытий актуальны и имеют важное практическое значение. Большое различие в коэффициентах термического расширения, твердости, хрупкости и пластичности молибденовой подложки, силицидного покрытия и наружного оксидного слоя может существенно влиять на адгезию и конструкционные характеристики композита.

Для изучения структуры и элементного состава полученных оксидно-силицидных покрытий использовали растровый электрон-

ный микроскоп Quanta 200 3D с термоэмиссионным катодом и интегрированным энерго-дисперсионным спектрометром рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX.

Фазовый состав поверхности анализировался с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в  $\text{Cu } K_\alpha$  излучении ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) в условиях фокусировки по Бреггу-Брентано [38]. Дифрактограммы снимались в режиме непрерывного сканирования поверхности рентгеновским лучом с шагом сканирования  $0,01^\circ$  при точности измерения дифракционных углов  $\pm 0,005^\circ$ .

Анализ оксидного слоя, полученного на поверхности дисилицида в ходе низкотемпературного окисления, подтвердил присутствие в слое диоксида кремния включений оксида молибдена и газонаполненных пор (рис. 4), что полностью согласуется с известными данными (см. рис. 1).

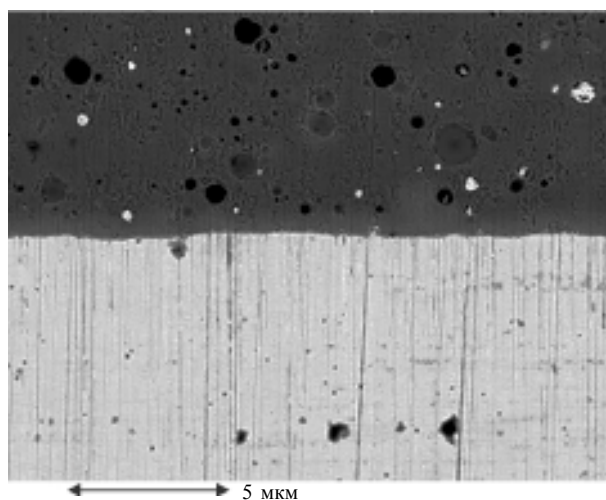


Рис. 4. Поры и включения  $\text{MoO}_3$  в слое диоксида кремния.

Между слоями дисилицида и оксида кремния возможно образование низшего силицида  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , однако в виде заметной прослойки (рис. 5) он формируется лишь при температурах окисления более 1500 °С при достаточно длительном процессе (десять часов).

Вследствие диффузии кремния в молибден, усиливающейся с ростом температуры окисления, некоторое количество  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  образуется и на внутренней границе молибденовой подложки и дисилицидного слоя, при этом в некоторый начальный период времени этот слой очень тонкий, и можно рассматри-

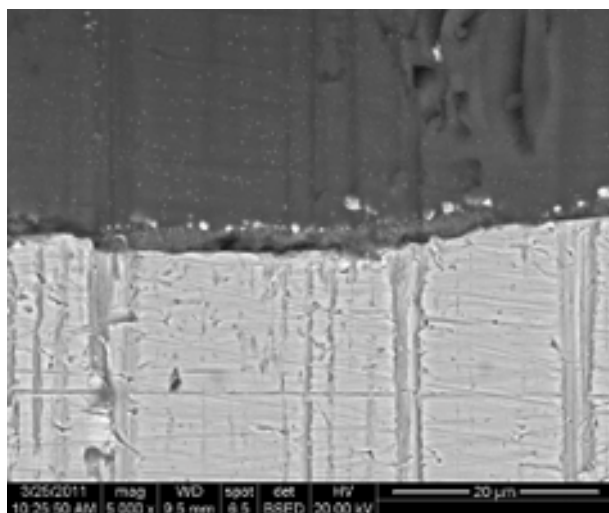


Рис. 5. Прослойка фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  между дисилицидом молибдена (снизу) и диоксидом кремния (вверху), окисление при  $1600^\circ\text{C}$  в течение 24 часов.

вать границу между фазами  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{Mo}$ . В дальнейшем слой  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  прирастает по классическому квадратичному закону. Эти результаты также подтверждают известные данные авторов [31].

Фазовый анализ оксидного слоя подтверждает наличие в нем как аморфной матрицы диоксида кремния (рис. 6а), так и кристаллов

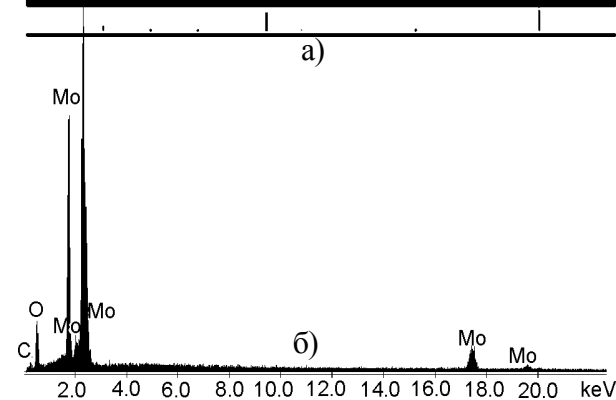
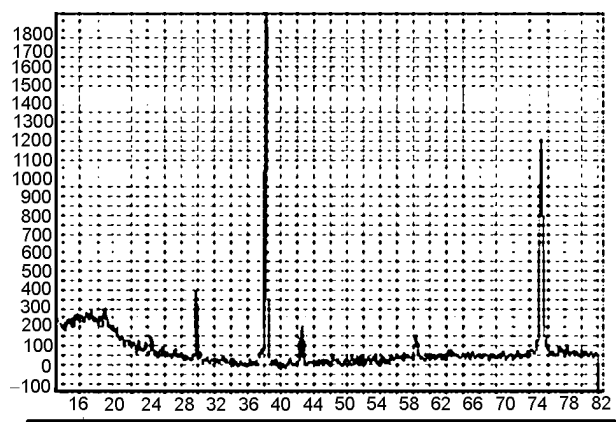


Рис. 6. Рентгеновские исследования оксидно-силицидного покрытия: а) – “гало” в фазовом анализе на малых углах, подтверждающее аморфно-кристаллическую структуру диоксида кремния; б) – элементный состав покрытия.

тридимита, оксида молибдена и силицидных фаз. Элементный анализ зафиксировал наличие в покрытии ожидаемых элементов – молибдена, кремния и кислорода, а также артефактную примесь углерода (рис. 6б).

Механические характеристики покрытий изучали методом склерометрии, достаточно широко используемым для определения адгезионных характеристик пленок и покрытий, их хрупкости и пластичности, а также особенностей разрушения [39, 40].

Метод основан на непрерывном нагружении исследуемого материала индентором, горизонтального перемещающимся по поверхности образца, деформировании образца в упругой и пластической областях до предельного состояния и последующем разрушении образца. В зависимости от варианта приложения нагрузки различают тестирование:

- с постоянной нагрузкой (нормальное усилие поддерживается на постоянном уровне все время царапания);
- с прогрессирующей нагрузкой (нормальное усилие линейно увеличивается до заданной максимальной величины);
- с дискретно растущей нагрузкой (нормальное усилие ступенчато увеличивается от начальной до максимальной величины);

В работе использовали макро скретч-тестер Revetest RST (рис. 7) в режиме с прогрессирующей нагрузкой. В данном режиме критическая нагрузка определяется как нормальная сила, при которой наблюдаются первое когезионное и первое адгезионное повреждение.

Склерометрическое исследование включало закрепление образца молибдена с оксидно-силицидным покрытием на столе прибора, установку основных настроек режима индентирования, проведение стартового предварительного сканирования для определения профиля поверхности, проведение индентирования с возрастающей нагрузкой, определение финишного профиля царапины, получение фотоизображений следа индентора и панорамного снимка, анализ результатов.

При проведении тестирования использовался конический алмазный индентор (Diamond Rockwell C Indentor) с радиусом 200 мкм,

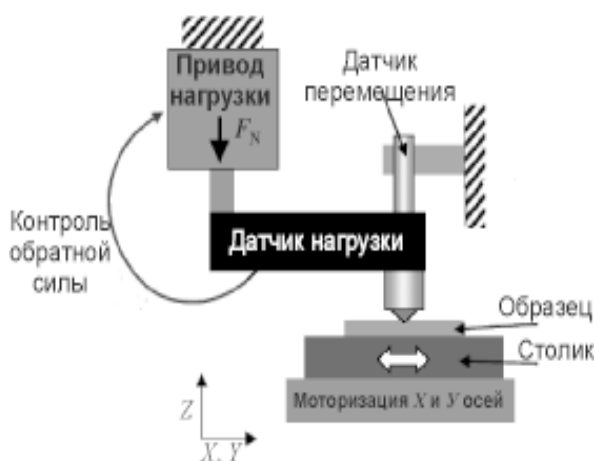


Рис. 7. Схема скретч-тестера Revetest RST [41].

который перемещался вдоль поверхности образца со скоростью 83,3 мкм/с. Горизонтальное перемещение составляло 10 мм, начальная нагрузка, приложенная нормально к индентору, – 0,9 Н, максимальная – 70 Н, скорость увеличения нагрузки поддерживалась на уровне 0,58 Н/с.

При перемещении индентора фиксировались параметры нагружения, сила трения, глубина проникновения индентора, а также сигналы акустической эмиссии.

Анализ сигналов акустической эмиссии при вдавливании различных материалов свидетельствует, что скорость протекания события может коррелировать с фактором, приведшим к выделению акустической энергии. Процедура микроиндентирования инициирует возникновение дискретных локализованных событий, идентифицирование и сопоставление которых с конкретными акустоэмиссионными сигналами позволяет определить прямую связь между событием и индивидуальным акустическим спектром.

Скретч-тестер Revetest RST содержит акустический датчик излучения, работающей на частоте 150 кГц в динамическом диапазоне 65 дБ с усилением до 200000 раз. Для минимизации потерь датчик устанавливается непосредственно на корпусе индентора, чтобы одновременно с нагружением получать сигнал от участка, подвергнутого нагружению (компрессии). Отличительной особенностью получения акустического сигнала в ходе индентирования является фактическая индикация акустических событий *in situ*, т.е. непосредственно в ходе эксперимента.

Обработка данных и построение диаграммы “нагрузка-глубина проникновения-сигнал акустической эмиссии” проводилось в автоматическом режиме с использованием оригинального программного обеспечения, поставляемого изготовителем прибора. Фотосъемку царапин проводили с помощью совмещенного с прибором видеомикроскопа при увеличениях 200× и 800×.

При нагрузке, передаваемой индентором, в покрытии развиваются сжимающие напряжения под индентором и впереди него и растягивающие напряжения позади индентора [42]. Под действием данных напряжений покрытие в зоне контакта испытывает упруго-пластическую деформацию, причем доля пластической деформации возрастает с увеличением приложенной нагрузки.

В процессе скретч-тестирования царапина образуется как вследствие разрушения некоторого поверхностного слоя материала, так и вследствие пластической деформации [43]. Весь процесс деформирования материала индентором можно представить последовательностью отдельных стадий, где присутствуют:

- предварительный наклеп (возникает при вертикальном внедрении индентора с заданным усилием);
- внедрение жесткого индентора в образец (сопровождается выдавливанием материала с образованием наплывного бруствера у отпечатка);
- начало формирования и движения царапины (сопровождается дополнительной деформацией наклепанного материала при движении боковой поверхности индентора и ростом наплыва);
- движение царапины (наблюдается рост наплывного бруствера перед индентором);
- остановка царапины при максимальном усилии (достигается предельная высота наплыва).

Для большей достоверности измерений на каждом образце наносили по 3 царапины.

Анализ данных, полученных от разных по толщине покрытий показал, что при движении царапины различаются области адгези-



онного и когезионного разрушения оксидного слоя покрытия (рис. 8), по которым можно оценить относительную адгезию покрытий, определить опасные для него уровни напряжений.

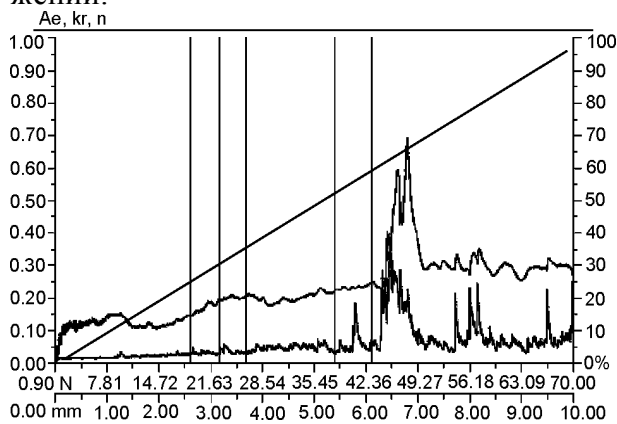


Рис. 8. Коэффициент трения (верхняя кривая), акустическая эмиссия (нижняя кривая) и нагрузка (наклонная прямая) при скретч-тестировании оксидно-силицидного покрытия.

Нижняя критическая нагрузка, т.е. нагрузка, при которой происходило первичное когезионное разрушение покрытия (рис. 9а), составляла 14,5 – 24,4 Н для разной толщины оксидного слоя, разброс значений для разных царапин одного образца не превышал 15%. Разброс значений связан с индивидуальными особенностями конкретных образцов, неоднородностями покрытий и различной дефектностью на различных участках. Когезионное разрушение характеризуется образованием и развитием шевронных трещин.

Верхняя критическая нагрузка, т.е. нагрузка адгезионного разрушения (рис. 9б), при которой оксидное покрытие начинает полностью отслаиваться от силицидной подложки, составляла около 42 – 51 Н. При большей нагрузке площадь сколов растет до полного отрыва

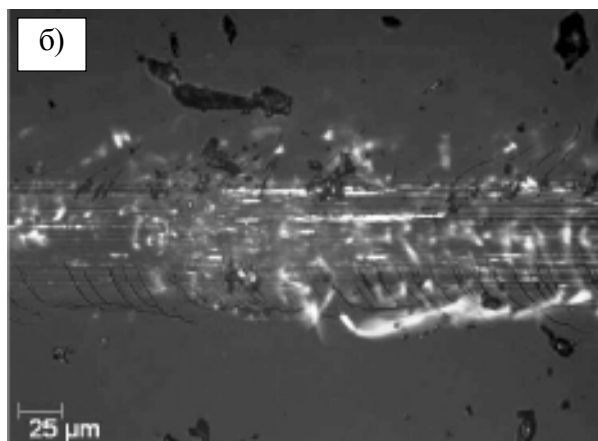
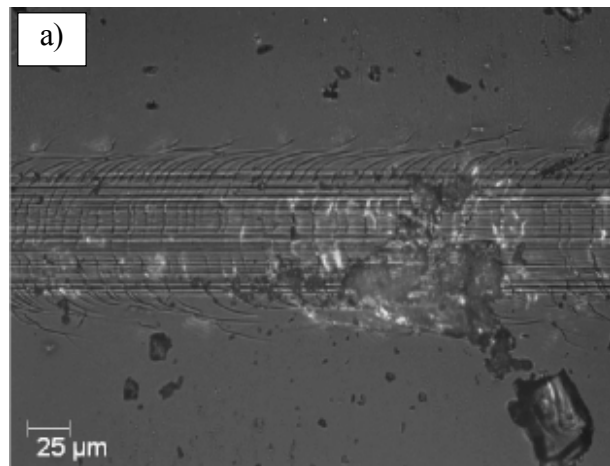


Рис. 9. Разрушение оксидного слоя в покрытии: а) – когезионное развитие шевронных трещин; б) – начало адгезионного разрушения.

оксидного слоя (рис. 10а) в области действия индентора (при нагрузках более 60 Н).

Разрушение покрытия на всех стадиях наглядно демонстрируют панорамные снимки трещин (рис. 10б). Схожесть характера разрушений, заметная на изображениях, полученных от различных трещин на одном образце,

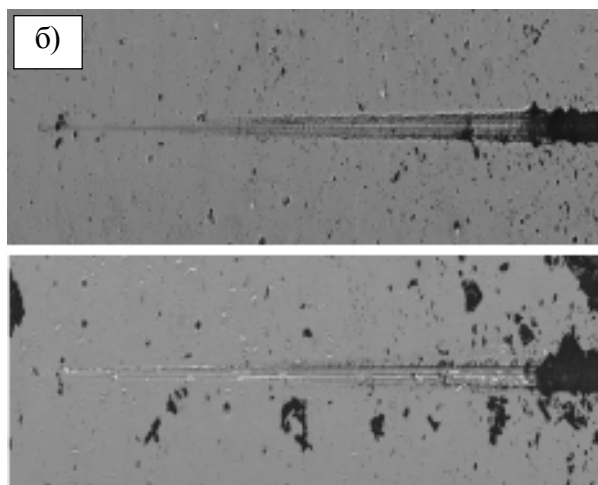
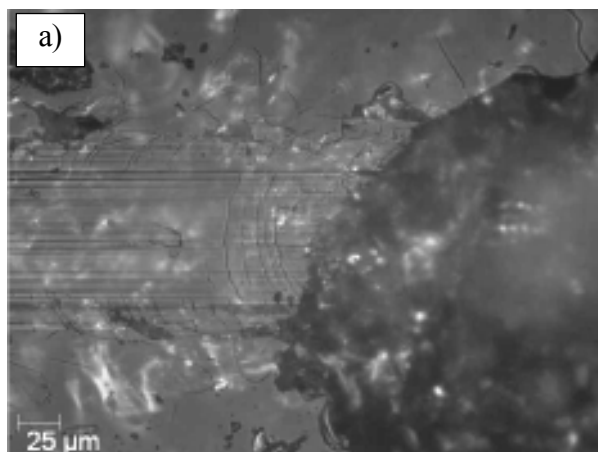


Рис. 10. Разрушение оксидного слоя в покрытии: а) – срыв оксидного покрытия; б) – панорамные изображения двух разных царапин, полученных на одном образце,  $\times 200$ .

подтверждает сделанные выводы о поведении покрытий.

Следует отметить, что при увеличении нагрузки растет и коэффициент трения, причем после сравнительно интенсивного увеличения, соответствующего внедрению индентора в материал, наблюдается относительная стабильность (значения в интервале 0,1 – 0,15) с небольшими по амплитуде колебаниями. По достижении нижней критической нагрузки происходит рост коэффициента трения до величины 0,2. Достижение верхней критической нагрузки сопровождается резким ростом трения. Коэффициент увеличивается до 0,65, после чего снижается примерно вдвое и осциллирует между значениями 0,25 и 0,35.

Фоновое значение интенсивности акустической эмиссии с небольшими всплесками достаточно медленно растет до достижения нижней критической нагрузки. Здесь наблюдается больше всплесков, однако уровень акустической эмиссии не превышает 5%. Резкий всплеск акустической эмиссии (до уровня 35%) сопровождается достижением верхней критической нагрузки. В дальнейшем на кривой наблюдается достаточно большое количество всплесков интенсивностью около 25%. Поскольку наибольшая интенсивность акустической эмиссии соответствует развитию наиболее энергоемких дефектов – трещин, можно утверждать, что при нагрузках порядка и более верхней критической происходит активное разрушение оксидного слоя покрытия.

Анализ сигналов акустической эмиссии позволяет прогнозировать степень деградации защитного оксидного слоя в покрытии и вероятность утраты им защитных функций. Более толстые оксидные слои характеризуются большим разбросом адгезионно-прочностных характеристик, что обусловлено индивидуальными особенностями структурно-фазового состояния и повышенной дефектностью.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проанализированы данные по окислению дисилицидов молибдена в различных температурных условиях. Установлено, что температура окисления определяет структуру и состав оксидного слоя.

2. В условиях косвенного нагрева получены оксидно-силицидные композиции на молибдене. Установлено, что пониженное содержание кремния в дисилициде в пределах его области гомогенности позволяет получать на поверхности слой диоксида кремния без образования существенной прослойки низших силицидов.
3. Метод скретч-тестирования позволяет качественно оценить относительную адгезию оксидного слоя на дисилицидном покрытии и уровень допустимых напряжений в нем. Анализ сигналов акустической эмиссии позволяет оценивать уровень деградации силицидного покрытия и потери защитных функций.
4. Определены уровни напряжений, инициирующих когезионное и адгезионное разрушение оксидно-силицидных покрытий на молибдене.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Strong A. Brent. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications. – Dearborn, Michigan: Society of manufacturing engineers, 2008 – 620 p.
2. Азаренков М.О., Береснев В.М., Литовченко С.В. та ін. Функціональні матеріали і покриття : навчальний посібник.– Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2013. – 208 с.
3. Шатинский, В.Ф., Нестеренко А.И. Защитные диффузионные покрытия. – К.: Наукова думка, 1988. – 272 с.
4. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. – М.: Металлургия, 1979. – 271 с.
5. Milne John E. Molybdenum Disilicide as an Appliance Heating Element//JOM. – 1987. – Vol. 39. – Is. 2. – P. 62.
6. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б., Литовченко С.В. Силицидные покрытия на молибдене//Известия АН СССР. сер. “Неорганические материалы”. – 1988. – № 10. – С.1739-1741.
7. Змий В.И., Руденький С.Г. Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – С. 79-94.
8. Fitzer E., Matthias K., Wild K. Oxidationskinetik von NbSi<sub>2</sub> und MoSi<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen// Angewandte Chemie.– 1969. – Vol. 81.– Is. 22. – P. 932-933.
9. Fitzer E. Warmfeste und Korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe//2 Plansee Seminar, Reutte, Tirol/Ed. F. Benesovsky. – Vienna: Springer. – 1956. – P. 56.

10. Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Змий В.И. и др. Исследование кинетики окисления дисилицида молибдена в интервале 1500 – 1800°C //Известия АН СССР. сер. “Неорганические материалы”. – 1965. – № 8. – С.1354-1357.
11. Niu Yaran, Xiaoi Fei, Hongyan Wang, Xuebin Zheng, Chuanxian Ding Microstructure Characteristics and Oxidation Behavior of Molybdenum Disilicide Coatings Prepared by Vacuum Plasma Spraying//Journal of Thermal Spray Technology. – 2013. – Vol. 22. – Iss. 2-3. – P. 96-103.
12. Chang Y.A. Oxidation of Molybdenum Disilicide //Journal of Materials Science. – 1969. – № 4. – P. 641-643.
13. Yuntian T. Zhu, Li Shu, Darryl Butt P. Kinetics and Products of Molybdenum Disilicide Powder Oxidation//J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 85. – № 2. – P. 507-509.
14. Kazuya Kurokawa, Akira Yamauchi. Classification of Oxidation Behavior of Disilicides//Solid State Phenomena. – 2007. – Vol. 127. – P. 227-232.
15. Бялобжеский А., Цирлин М., Красилов Б. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – С. 126.
16. Magnéli A., Andersson G., Blomberg B., Kihlberg L. Identification of Molybdenum and Tungsten//Analytical Chemistry, 1952. – Vol. 24. – P. 1998-2000.
17. Lee Kyung-Hwan, Jin-Kook Yoon, Gyeung-Ho Kim, Jung-Mann Doh, Kyung-Tae Hong, Woo-Young Yoon. Growth behavior and microstructure of oxide scale formed on MoSi<sub>2</sub> coating at 773K //Journal of Materials Research. – 2004. – Vol. 19. – Iss. 10. – P. 3009-3018.
18. Meschter P.J. Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide//Metallurgical Transactions A. – 1992. – Vol. 23. – Iss. 6. – P. 1763-1772.
19. Wirkus C.D., Wilder D.R. High-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide//J. of the American Ceramic Society. – Vol. 49. – Is. 4. – P. 173-177.
20. Westbrook J.H., Wood D.L. “PEST” degradation in beryllides, silicides, aluminides, and related compounds// Journal of Nuclear Materials. – 1964. – Vol. 12. – Iss. 2. – P. 208-215.
21. Bartlett R.W., McCamont J.W., Gage P.R. Structure and Chemistry of Oxide Films Thermally Grown on Molybdenum Silicides//J. of the American Ceramic Society. – 1965. – Vol. 48. – Iss. 11. – P. 551-558.
22. Melsheimer S., Fietzek M., Kolarik V., A Rahmel., Schutze M. Oxidation of the Intermetallic MoSi<sub>2</sub> and TiSi<sub>2</sub>-A Comparison//Oxidation of Metals. – 1997. – Vol. 47. – P. 139-203.
23. Zhu Y.T., Stans M., Conzone S.D., Butt D.P. Thermal Oxidation Kinetics of MoSi<sub>2</sub>-Based Powders//J. of the American Ceramic Society. – 1999. – Vol. 82. – P. 2785-2790.
24. Wakita A.S., Sigmon T.W., Gibbons J.F. Oxidation Kinetics of Laser Formed MoSi<sub>2</sub> on Polycrystalline Silicon//J. of Applied Physics. – 1983. – Vol. 54. – P. 2711-2715.
25. Mochizuki T., Kashiwagi M. Characterization of Thin Film Molybdenum Silicide Oxide.
26. Berkowitz-Mattuck J.B., Dils R.R. High Temperature Oxidation II. Molybdenum Silicides//J. of The Electrochemical Society. – 1965. – Vol. 112. – P. 583-589.
27. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Береснев В.М. и др. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. Монография. – Сумы: Сумской государственной университет, 2012. – 683 с.
28. Свечников В., Кочержинский Ю., Юпко Л. Диаграмма состояния системы молибден-кремний//Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1971. – С. 116-119.
29. Нечипоренко Е., Полтавцев Н., Капустин В., Кондратов Ю. Область гомогенности MoSi<sub>2</sub> //Известия АН СССР. сер. “Неорганические материалы”. – 1973. – Т. 9. – С. 1829-1830.
30. Свечников В.Н., Кочержинский Ю.А., Юпко Л.М. Свойства силицидов переходных металлов//Доклады АН УССР. сер. А. – 1970. – № 6. – С. 553.
31. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б. Защита металлов от коррозии. – Харьков: “Вища школа”, 1985. – 112 с.
32. Способ силицирования молибдена. – А.с. 1566773 СССР, МКИ<sup>5</sup> С 23 С 10/44/Е.П. Нечипоренко, Ю.Б. Павленко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко (СССР). – № 4498187/31-02; Заявл. 25.10.88.
33. Высокотемпературная электропечь. – А.с. 1636356 СССР, МКИ<sup>5</sup> С 03 В 37/09/Е.П. Нечипоренко, Ю.Б. Павленко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко, Р.С. Шевелевич, Ю.А. Ключков, А.Н. Изотов (СССР). – № 4612817/33; Заявл. 02.12.88; Опубл. 23.03.91, Бюл. № 11.
34. Способ силицирования молибденовых изделий. – А.с. 1256437 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 23 С10/52 /Е.П. Нечипоренко, А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко (СССР). – № 3750554/22-02; Заявл. 05.06.84.
35. Способ силицирования изделий из молибдена. – А.с. 1440078 СССР, МКИ<sup>4</sup> С23 С 10/44/ Е.П. Нечипоренко, Ю.Б. Павленко, А.П. Петриченко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко (СССР). – № 4217077/31-02; Заявл. 25.03.87.

36. Peralta P., Maloy S.A., Chu F., Petrovic J.J., Mitchell T.E. Mechanical Properties of Monocrystalline C11b MoSi<sub>2</sub> With Small Aluminum Additions//Scripta Materialia. – 1997. – Vol. 37. – P. 1599-1604.
37. Sharif A., Misra A., Petrovic J., Mitchell T. Alloying of MoSi<sub>2</sub> for Improved Mechanical Properties//Intermetallics. – 2001. – Vol. 9. – P. 869-873.
38. Уманский Л.С., Скаков Ю.С., Иванов А.С., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
39. Лунёв В.М., Немашкало О.В. Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения//Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, № 1. – С. 64-71.
40. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments//Journal of Materials Research. – 1992. – Vol. 7. – № 6. – P. 1564-1583.
41. Каверин М., Krause-Rehberg R., Береснев В. и др. Влияние дефектов и примесных атомов на физико-механические свойства наноструктурных покрытий в области границ их раздела//Физическая инженерия поверхности. – 2013. – Т. 11, № 2. – С. 160-184.
42. Хрущев М.Н. Склерометрия. – М.: Наука, 1968. – 205 с.
43. Гадалов В., Бредихина О., Камышников Ю. и др. Использование метода склерометрии для оценки металлов и сплавов с электрофизическими покрытиями//Новые материалы и технологии в машиностроении. Сб. научн. трудов по итогам междунар. научн.-техн. конф. – 2006. – Вып. 6. – С. 10-15.
44. на molibdene//Izvestiya AN SSSR. ser. “Neorganicheskie materialy”. – 1988. – № 10. – S. 1739-1741.
7. Zmij V.I., Ruden’kij S.G. Reakcionno-aktivirovannaya diffuziya i vakuurnye pokrytiya. – Har’kov: NNC HFTI, 2010. – S. 79-94.
8. Fitzer E., Matthias K., Wild K. Oxidationskinetik von NbSi<sub>2</sub> und MoSi<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen //Angewandte Chemie.– 1969.– Vol. 81.– Is. 22. P. 932-933.
9. Fitzer E. Warmfeste und Korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe//2 Plansee Seminar, Reutte, Tirol/Ed. F. Benesovsky. – Vienna: Springer. – 1956. – P. 56.
10. Ivanov V.E., Nechiporenko E.P., Zmij V.I. i dr. Issledovanie kinetiki okisleniya disilicida molibdena v intervale 1500–1800 °C//Izvestiya AN SSSR. ser. “Neorganicheskie materialy”. – 1965. – № 8. – S.1354-1357.
11. Niu Yaran, Xiaoi Fei, Hongyan Wang, Xuebin Zheng, Chuanxian Ding Microstructure Characteristics and Oxidation Behavior of Molybdenum Disilicide Coatings Prepared by Vacuum Plasma Spraying//Journal of Thermal Spray Technology. – 2013. – Vol. 22. – Iss. 2-3. – P. 96-103.
12. Chang Y.A. Oxidation of Molybdenum Disilicide //Journal of Materials Science. – 1969. – № 4. – P. 641-643
13. Yuntian T. Zhu, Li Shu, Darryl Butt P. Kinetics and Products of Molybdenum Disilicide Powder Oxidation//J. Am. Ceram. Soc.– 2002. – Vol. 85. – № 2. – P. 507-509.
14. Kazuya Kurokawa, Akira Yamauchi. Classification of Oxidation Behavior of Disilicides//Solid State Phenomena. – 2007. – Vol. 127. – P. 227-232.
15. Byalobzheskij A.V., Cirlin M.S., Krasilov B.I. Vysokotemperaturnaya korroziya i zashita sverhtugoplavkih metallov. – М.: Atomizdat, 1977. – S. 126.
16. Magnéli A., Andersson G., Blomberg B., Kihlberg L. Identifikation of Molybdenum and Tungsten//Analytical Chemistry, 1952. – Vol. 24. – P. 1998-2000.
17. Lee Kyung-Hwan, Jin-Kook Yoon, Gyeong-Ho Kim, Jung-Mann Doh, Kyung-Tae Hong, Woo-Young Yoon. Growth behavior and microstructure of oxide scale formed on MoSi<sub>2</sub> coating at 773K //J. of Materials Research. – 2004. – Vol. 19. – Iss. 10. – P. 3009-3018.
18. Meschter P.J., Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide//Metallurgical Transactions A.– 1992.– Vol. 23. – Iss. 6. – P. 1763-1772.
19. Wirkus C.D., Wilder D.R. High-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide//J. of the American Ceramic Society. – Vol. 49. Is. 4. – P. 173-177.

## LITERATURA

1. Strong A. Brent. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications. – Dearborn, Michigan: Society of manufacturing engineers, 2008. – 620 p.
2. Azarenkov M.O., Beresnev V.M., Litovchenko S.V. ta in. Funkcional’ni materiali i pokrittya : navchal’nij posibnik. – Harkiv: HNU imeni V.N. Karazina, 2013. – 208 s.
3. Shatinskij, V.F., Nesterenko A.I. Zashitnye difuzionnye pokrytiya. – K.: Naukova dumka, 1988. – 272 s.
4. Samsonov G.V., Dvorina L.A., Rud’ B.M. Silicidy. – М.: Metallurgiya, 1979. – 271 s.
5. Milne John E. Molybdenum Disilicide as an Appliance Heating Element//JOM. – 1987. – Vol. 39. – Is. 2. – P. 62.
6. Nechiporenko E.P., Petrichenko A.P., Pavlenko Yu.B., Litovchenko S.V. Silicidnye pokrytiya

20. Westbrook J.H., Wood D.L. "PEST" degradation in beryllides, silicides, aluminides, and related compounds//J. of Nuclear Materials. – 1964. – Vol. 12. Iss. 2. – P. 208-215.
21. Bartlett R.W., McCamont J.W., Gage P.R. Structure and Chemistry of Oxide Films Thermally Grown on Molybdenum Silicides//J. of the American Ceramic Society. – 1965. – Vol. 48. – Iss. 11. – P. 551-558.
22. Melsheimer S., Fietzek M., Kolarik V., A Rahmel., Schutze M. Oxidation of the Intermetallic MoSi<sub>2</sub> and TiSi<sub>2</sub>-A Comparison//Oxidation of Metals. – 1997. – Vol. 47. – P. 139-203.
23. Zhu Y.T., Stans M., Conzone S.D., Butt D.P. Thermal Oxidation Kinetics of MoSi<sub>2</sub>-Based Powders//J. of the American Ceramic Society. - 1999. – Vol. 82. – P. 2785-2790.
24. Wakita A.S., Sigmon T.W., Gibbons J.F. Oxidation Kinetics of Laser Formed MoSi<sub>2</sub> on Polycrystalline Silicon//J. of Applied Physics. – 1983. – Vol. 54. – P. 2711-2715.
25. Mochizuki T., Kashiwagi M. Characterization of Thin Film Molybdenum Silicide Oxide.
26. Berkowitz-Mattuck J.B., Dils R.R. High Temperature Oxidation II. Molybdenum Silicides//Journal of The Electrochemical Society. – 1965. – Vol. 112. – P. 583-589.
27. Azarenkov N.A., Sobol' O.V., Beresnev V.M. i dr. Materialovedenie neravnovesnogo sostoyaniya modifitsirovannoy poverhnosti. Monografiya. – Sumy: Sumskoj gosudarstvennyj universitet, 2012. – 683 s.
28. Svechnikov V.N., Kocherzhinskij Yu.A., Yupko L.M. Diagramma sostoyaniya sistemy molibden-kremnij//Diagrammy sostoyaniya metallicheskih sistem. – M.: Nauka, 1971. – S. 116-119.
29. Nechiporenko E., Poltavcev N., Kapustin V., Kondratov Yu. Oblast' gomogennosti MoSi<sub>2</sub>//Izvestiya AN SSSR. ser. "Neorganicheskie materialy". – 1973. – T. 9. – S. 1829-1830.
30. Svechnikov B.H., Kocherzhinskij Yu.A., Yupko L.M. Svoystva silicidov perekhodnyh metallov //Doklady AN USSR. ser. A. – 1970. – № 6. – S. 553.
31. Nechiporenko E., Petrichenko A., Pavlenko Yu. Zashchita metallov ot korrozii. – Har'kov: Vischa shkola, 1985. – 112 s.
32. Sposob silicirovaniya molibdena. – A.s. 1566773 SSSR, MKI<sup>5</sup> S 23 S 10/44/E.P. Nechiporenko, Yu.B. Pavlenko, V.A. Chishkala, S.V. Litovchenko (SSSR). – № 4498187/31-02; Zayavl. 25.10.88.
33. Vysokotemperaturnaya 'elektropech'. – A.s. 1636356 SSSR, MKI<sup>5</sup> S 03 V 37/09/E.P. Nechiporenko, Yu.B. Pavlenko, V.A. Chishkala, S.V. Litovchenko, R.S. Shevelevich, Yu.A. Klyuchkov, A.N. Izotov (SSSR). – № 4612817/33; Zayavl. 02.12.88; Opubl. 23.03.91, Byul. № 11.
34. Sposob silicirovaniya molibdenovyh izdelij. – A.s. 1256437 SSSR, MKI<sup>4</sup> S 23 S 10/52/ E.P. Nechiporenko, A.P. Petrichenko, Yu.B. Pavlenko, V.A. Chishkala, S.V. Litovchenko (SSSR). – № 3750554/22-02; Zayavl. 05.06.84.
35. Sposob silicirovaniya izdelij iz molibdena. - A.s. 1440078 SSSR, MKI<sup>4</sup> S 23 S 10/44/ E.P. Nechiporenko, Yu.B. Pavlenko, A.P. Petrichenko, V.A. Chishkala, S.V. Litovchenko (SSSR). – № 4217077/31-02; Zayavl. 25.03.87.
36. Peralta P., Maloy S.A., Chu F., Petrovic J.J., Mitchell T.E. Mechanical Properties of Monocrystalline C11b MoSi<sub>2</sub> With Small Aluminum Additions//Scripta Materialia. – 1997. – Vol. 37. – P. 1599-1604.
37. Sharif A.A., Misra A., Petrovic J.J., Mitchell T.E. Alloying of MoSi<sub>2</sub> for Improved Mechanical Properties//Intermetallics. – 2001. – Vol. 9. – P. 869-873.
38. Umanskij L.S., Skakov Yu.S., Ivanov A.S., Rastorguev L.N. Kristallografiya, rentgenografiya i 'elektronnaya mikroskopiya. – M.: Metallurgiya, 1982. – 632 s.
39. Lunev V.M., Nemashkalo O.V. Adgezionnye harakteristiki pokrytij i metody ih izmereniya//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2010. – T. 8, № 1. – S. 64-71.
40. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments//Journal of Materials Research. - 1992. – Vol. 7. – № 6. – P. 1564-1583.
41. Kaverin M., Krause-Rehberg R., Beresnev V. i dr. Vliyanie defektov i primesnyh atomov na fiziko-mehaniicheskie svoystva nanostrukturnykh pokrytij v oblasti granic ih razdela//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2013. – T. 11, № 2. – S. 160-184.
42. Hrushev M.N. Sklerometriya. – M.: Nauka, 1968. – 205 s.
43. Gadalov V.N., Bredihina O.A., Kamyshnikov Yu.P. i dr. Ispol'zovanie metoda sklerometrii dlya ocenki metallov i splavov s 'elektrofizicheskimi pokrytiami//Novye materialy i tehnologii v mashinostroenii. Sb. nauchn. trudov po itogam mezhdunar. nauchn.-tehn. konf. – 2006. – Vyp. 6. – S. 10-15.