

## УСКОРЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СИЛИЦИДНЫХ СЛОЕВ НА МОЛИБДЕНЕ

*С. В. Литовченко, Е. П. Нечипоренко, В. А. Чишкала,  
Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина,  
В.И.Шеремет\*, Б.М.Широков  
ННЦ ХФТИ, г. Харьков, Украина*

Досліджено процес аномально швидкого утворення та зростання силіцидів молибдену під час активованого дифузійного насичення. Запропоновано механізм регулювання тепловиділення в реакційній зоні. Розглянуто випадки домішкового та бездомішкового ініціювання процесу.

Исследован процесс аномально быстрого образования и роста силицидов молибдена при активированном диффузионном насыщении. Предложен механизм регулирования тепловыделения в реакционной зоне. Рассмотрены случаи примесного и беспримесного инициирования процесса.

The process of molybdenum silicides anomalous rapid forming and growth was studied. The heat emission control mechanism in reactionary zone was offered. The cases of initiation process by doping of admixtures and without them were considered.

Используемые в настоящее время способы формирования силицидных покрытий на тугоплавких металлах весьма разнообразны как по физико-химическим процессам и аппаратурному оформлению, так и по технологическим аспектам, в частности, по скорости образования силицидов [1]. Одним из наиболее простых способов создания силицидных покрытий является диффузионное насыщение в порошковых средах [2]. Существенный недостаток данного способа - возможное разрушение образцов вследствие неконтролируемого возникновения так называемой "аномально быстрой диффузии". Замечено это явление было достаточно давно, однако фактические экспериментальные данные для его объяснения практически отсутствуют.

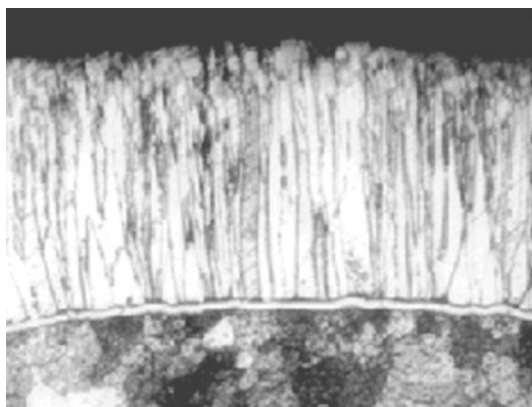


Рис.1. Типичный вид силицидного покрытия на молибдене. МИМ-8,  $\times 120$

Явление ускоренного роста силицидов молибдена исследовалось при активированном диффузионном силицировании пруткового молибдена, химикотермическую обработку которого проводили в герметически закрытом корундовом контейнере при температуре около 1470 К в течение 20 ч [3].

Обычно при силицировании в таком режиме по-

лучается покрытие из  $\text{MoSi}_2$  толщиной до 200 мкм, имеющее столбчатую структуру (рис.1).

Однако в некоторых случаях наблюдалось полное превращение металлических образцов в силициды молибдена. При этом происходило более чем трехкратное увеличение объема образцов, причем за короткое время. Металлографический анализ показал, что плотная столбчатая структура внешней зоны толщиной 100...200 мкм скачком меняется на равноосную с большим количеством сквозных пор (рис.2).

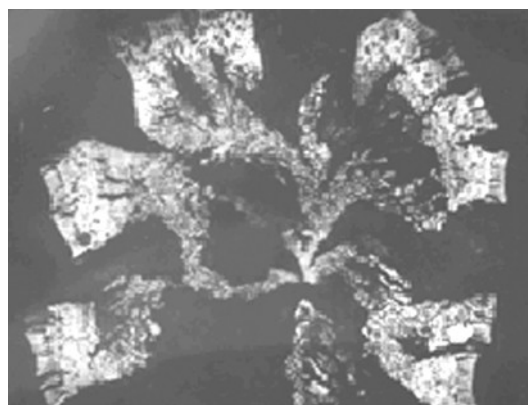


Рис.2. Разрушение образца в результате аномально быстрого роста силицидного покрытия на молибдене,  $\times 4$

Скорость роста силицидов в таких случаях была соизмерима со скоростями, присущими жидкофазному силицированию. Можно предположить, что интенсификация процесса силицирования вызывается возникновением в некоторый момент в зоне между силицидным слоем и молибденом жидкой прослойки. Это привело бы к резкому увеличению транспорта кремния к подложке.

Отличие от известных механизмов жидкофазного силицирования состоит в том, что жидкая фаза, вероятно, узко локализована в зоне реакции и продви-

гается внутрь образца в процессе силицирования. При этом доставка кремния в жидкую фазу не лимитируется растущим слоем, а осуществляется через поры и трещины в нем.

В известных способах жидкофазного силицирования образование жидкой фазы в системе обычно вызывается введением в насыщающую смесь легкоплавких добавок. Жидкометаллические прослойки, образующиеся при этом между зёрнами растущего силицида, обеспечивают проникновение кремния к реакционной поверхности со скоростью, почти не зависящей от толщины слоя. Иногда, однако, наблюдаются факты аномально быстрого роста силицидов без наличия заметного количества примесей, способных образовать в насыщающей среде жидкую фазу.

Известно, что реакция образования дисилицида молибдена экзотермическая [4]. Для поддержания заметного тепловыделения при этой реакции необходимо обеспечить непрерывный и достаточный доступ кремния к молибдену. При использованном в работе парофазном силицировании в порошковой среде доступ кремния к молибдену лимитируется растущим сплошным слоем дисилицида. Если бы этот слой мог свободно пропускать через себя кремниевую компоненту, то его рост существенно ускорился и происходил бы с выделением заметного количества тепла. При этом в зависимости от условий насыщения скорость тепловыделения может быть либо меньше скорости теплового рассеяния, либо больше её.

Ясно, что во втором случае при достаточном поступлении кремния начнётся саморазогрев зоны реакции. Величина локального перегрева будет определяться степенью теплового экранирования зоны от окружающей среды, зависящей от толщины уже имеющегося силицидного слоя, а также от потока кремния в зону реакции. Вполне вероятно, что при определённых сочетаниях этих факторов возможно значительное локальное повышение температуры.

Если в объеме примеси отсутствуют, то температура, необходимая для возникновения жидкой прослойки в зоне реакции, определяется диаграммой состояния системы кремний - молибден. В этой системе существуют три соединения: дисилицид молибдена  $\text{MoSi}_2$ , низшие силициды молибдена  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}$  [4]. В системе реализуются три эвтектики:  $\text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{Mo}_3\text{Si}$  при 2293 К,  $\text{MoSi}_2 - \text{Mo}_5\text{Si}_3$  при 2173 К,  $\text{MoSi}_2 - \text{Si}$  при 1673 К. Силицид  $\text{Mo}_3\text{Si}$  образуется при  $(2298 \pm 20)$  К по перитектической реакции. Температура плавления  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  равна 2453 К, а дисилицида молибдена 2293 К. Последовательность зарождения и роста силицидов молибдена во многом определяются технологическими параметрами обработки, в первую очередь составом насыщающей среды и температурой отжига.

Известно, что при диффузионном росте дисилицидного покрытия на молибдене между фазами  $\text{Mo}$  и  $\text{MoSi}_2$  имеются прослойки низших силицидов  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , толщины которых зависят от режима силицирования.

Если в силу каких-либо причин в зоне реакции образуется жидкая фаза, то в условиях избытка кремния в среде произойдёт насыщение жидкости эвтектического состава кремнием до состава  $\text{MoSi}_2$  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.

Таким образом, находясь в динамическом равновесии, тонкая прослойка жидкости будет продвигаться внутрь образца, оставляя за собой легко проницаемый для кремния пористый слой  $\text{MoSi}_2$ . При этом абсолютное количество тепла, выделяющееся в контейнере, остаётся небольшим, так как масса вещества, находящегося при высокой температуре, невелика по сравнению с общей массой образцов. В пользу высказанных соображений говорит также то, что ни в одном случае не зафиксировано плавление кремния в насыщающей смеси, т. е. общая температура в контейнере не превышала 1683 К.

Изучение образцов показало, что ускоренный рост силицидного слоя может быть локализован в небольших областях (рис.3). Однако чаще всего он распространялся на значительные расстояния или даже на весь образец. Это говорит о том, что если даже начало реакции было инициировано некоторой случайно попавшей в зону реакции примесью, то в дальнейшем реакция образования  $\text{MoSi}_2$  шла самостоятельно.

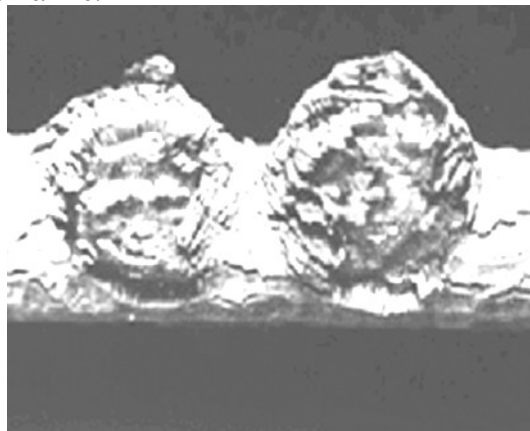


Рис.3. Участки аномально быстрого роста силицида,  $\times 3$

Чтобы проверить это предположение, были проведены эксперименты по управляемому инициированию ускоренного роста силицида. При этом было выяснено, что условия "зажигания" реакции с помощью малого количества локализованной примеси в случае объёмного образца (6 мм прутки молибдена) зависят от степени пористости затвердевающего  $\text{MoSi}_2$  и не всегда воспроизводятся. Для того, чтобы облегчить проникновение кремния в жидкую зону, образец изготовили в виде диска из предварительно просилицированной молибденовой фольги толщиной 100 мкм. При повторном силицировании такого "двумерного" образца в присутствии локализованной медной примеси (1 мг) кремний из насыщающей

щей 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. 4) имел толщину, приблизительно равную толщине исходной фольги и концентрично гофрированную поверхность с центром в месте контакта фольги с медной примесью.

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 вверху и внизу - уплотняющимся порошком кремния, увеличение объема приводило к образованию складок в виде концентрического гофра.

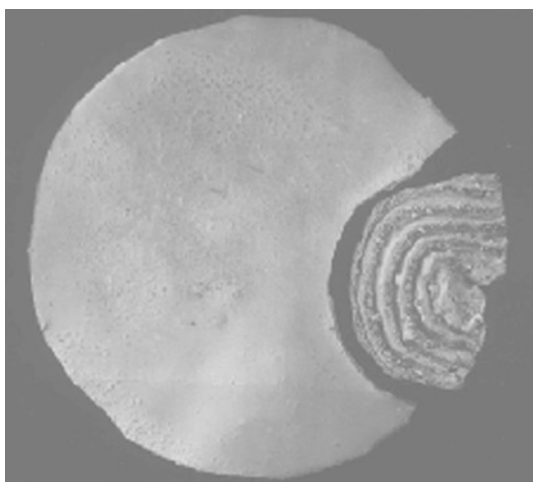


Рис. 4. Рост силицида, инициированный локализованной медной примесью,  $\times 1,5$

Очевидно, что для того, чтобы получился такой гофр, образующийся  $\text{MoSi}_2$  должен быть достаточно пластичным, так что этот факт может служить дополнительным доказательством существования разогретой локализованной зоны реакции.

Для исследования возможности беспримесного возбуждения реакции был поставлен эксперимент по "зажиганию" реакции с помощью дополнительного локального нагрева молибденового образца непосредственно в ходе силицирования. Образец специальной формы из молибденовой фольги с пере-

мычкой силицировался при температуре 1623 К. Реакция образования силицида инициировалась пропуском электрического тока через образец. После переплавления перемычки реакция продолжалась самостоятельно.

Для непосредственной оценки тепловыделения в зоне реакции были проведены эксперименты по измерению термоЭДС системы  $\text{Mo-MoSi}_2$  во время прохождения реакции. Полученные значения термоЭДС указывают на то, что температура в зоне реакции на сотни градусов превышала температуру контейнера. Точное определение температуры является предметом самостоятельного исследования.

Применение метода ускоренного нанесения силицидных слоев может позволить существенно повысить сплошность покрытия "замораживанием" жидкой зоны. Если во время прохождения реакции охладить образец, предварительно уменьшив поток кремния в зону реакции, то жидкая зона, застывая, образует плотную сплошную мелкозернистую прослойку между молибденом и пористым дисилицидным слоем. Эта прослойка состоит в основном из  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  и может служить независимо от наличия верхнего пористого дисилицидного слоя основой для создания качественных защитных покрытий [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов* / Под ред. Л. С.Ляховича. М.: «Металлургия», 1981, 420 с.
2. Е.П.Нечипоренко, А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко. *Защита металлов от коррозии*. Харьков: «Вища школа», 1985, 112 с.
3. Е.П.Нечипоренко, А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко и др. Исследование активированного силицирования молибдена с применением метода масс-спектрометрии // *Высокотемпературные физикохимические процессы на границе раздела твердое тело - газ*. М.: «Наука», 1984, с. 111-113.
4. Г.В.Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. *Силициды*. М.: «Металлургия», 1979, 271 с.
5. Е.П.Нечипоренко, С.В. Литовченко, Ю.Б. Павленко, В.А.Чишкала. Формирование эвтектических силицидных покрытий на молибдене // *Порошковая металлургия*. Киев, 1993, № 9-10, с. 43-46.