

## ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, В.М. Береснев, В.А. Чишкала  
Л.В. Гравнова, С.И. Огиенко<sup>1</sup>

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

*<sup>1</sup>Харьковский лицей “Профессионал”*

Поступила в редакцию 15.11.2012

В работе сделана попытка применить метод склерометрии к изучению толстослойных силицидных покрытий на молибдене. Метод позволяет качественно оценить относительную адгезию силицидных покрытий и уровень допустимых напряжений в нем. Анализ сигналов акустической эмиссии позволяет оценивать уровень деградации силицидного покрытия и потери защитных функций. Установлено, что наилучшие механические характеристики имеет силицидное покрытие, полученное двухстадийной обработкой через низшие фазы.

**Ключевые слова:** молибден, покрытия, силициды, склерометрия, акустическая эмиссия, адгезия.

У роботі зроблено спробу застосувати метод склерометрії до вивчення товстошарових силіцидних покриттів на молибдені. Метод дозволяє якісно оцінити відносну адгезію силіцидних покриттів і рівень прийнятних напружень в ньому. Аналіз сигналів акустичної емісії дозволяє оцінювати рівень деградації силіцидних покриттів і втрати захисних функцій. Встановлено, що найкращі механічні характеристики має силіцидне покриття, що отримане шляхом двостадійної обробки через нижчі фази.

**Ключові слова:** молибден, покриття, силіциди, склерометрія, акустична емісія, адгезія.

In this paper we attempt to apply scratch-method to the study thick-film silicide coatings on molybdenum. The scratch-testing method provides a qualitative assess the relative adhesion of silicide coatings and the level of allowable stresses in coatings. Analysis of acoustic emission signals allows to evaluate the level of degradation of the silicide coatings and loss of protective functions. It is established that the best mechanical properties has silicide coating obtained through the lower two-stage processing phase.

**Keywords:** molybdenum, coatings, silicides, scratch-method, acoustic emission, adhesion

### ВВЕДЕНИЕ

Эффективность работы многих устройств, например, высокотемпературного оборудования, определяется правильным сопоставлением с одной стороны – общего разрушающего действия окружающей среды при эксплуатации, а с другой стороны – функционального запаса работоспособности, закладываемого материалами, конструкцией и технологией изготовления.

Одними из важнейших свойств покрытий, определяющих их работоспособность, является адгезия и адгезионная прочность.

Применяемые в промышленности методы контроля прочности сцепления покрытий с подложками основаны на таких методиках как крацевание, изгиб, растяжение, нанесение сетки царапин и т.д. [1]. Однако эти методы не дают количественных значений величины прочности сцепления. Количественные показатели получают применением ме-

тодов прямого отрыва пленки от подложки [2] либо их сдвига [3]. В большинстве случаев при изучении адгезии объектами исследования являются тонкопленочные покрытия и системы.

Достаточно распространенным методом изучения адгезионных свойств является метод царапания или склерометрии [4, 5]. Этот метод является достаточно тонким физико-механическим инструментом, и его применение обычно налагает весьма строгие ограничения на исследуемые материалы [6, 7]. В данной работе сделана попытка применить этот метод к изучению толстослойных достаточно хрупких материалов – силицидных покрытий на молибдене.

### ЭКСПЕРИМЕНТ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовались образцы композиций “молибден-силицидное покрытие”, полученные диф-

фузионным насыщением молибдена кремнием из порошковых сред активированным методом или вакуумным парофазным методом, а также термическим испарением кремния с конденсацией на молибденовой подложке и вакуумным отжигом для образования силицидов [8 – 10]. Для исследований готовили образцы с покрытиями толщиной 20 – 300 мкм. На всех стадиях технологической обработки образцов проводился контроль их структуры и фазового состава. Металлографические исследования микроstructures (рис. 1 – 4) полученных разными методами силицидных покрытий проведены с применением оптической (МИМ-8) и электронной (Quanta 200) микроскопии.

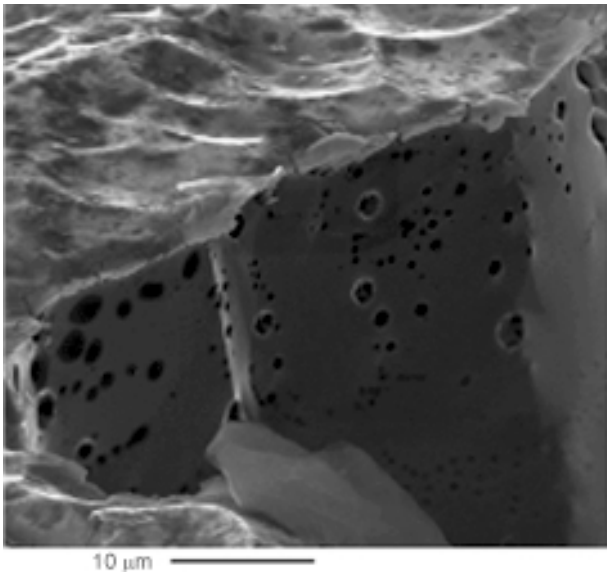
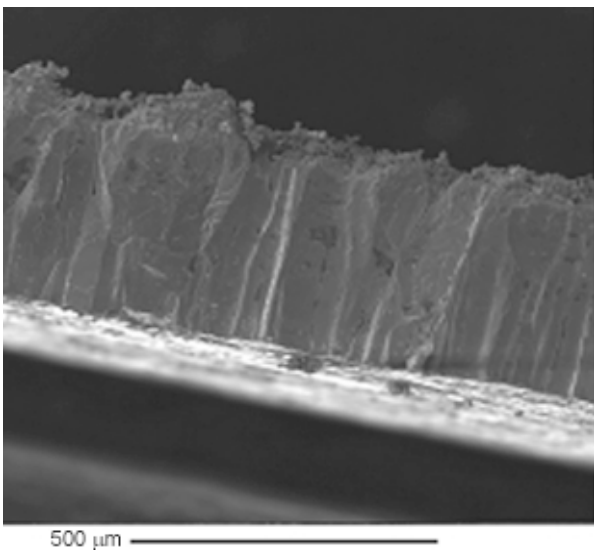
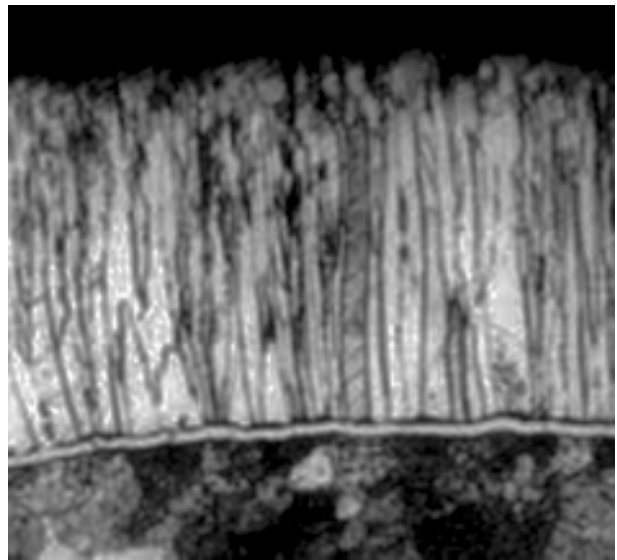


Рис. 1. Поры в покрытии при активированном силицировании

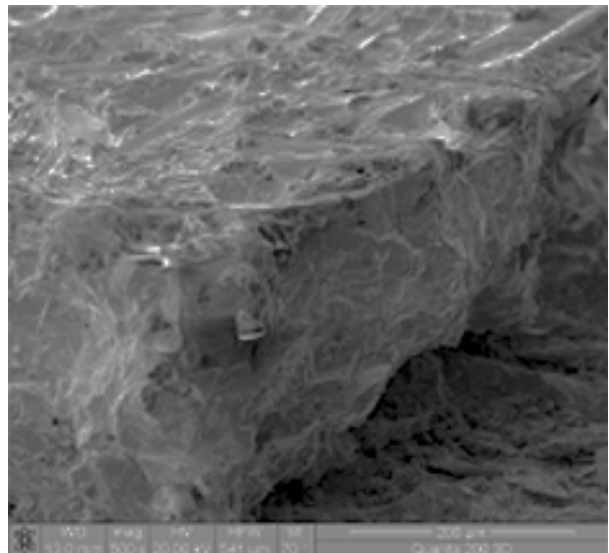


а)

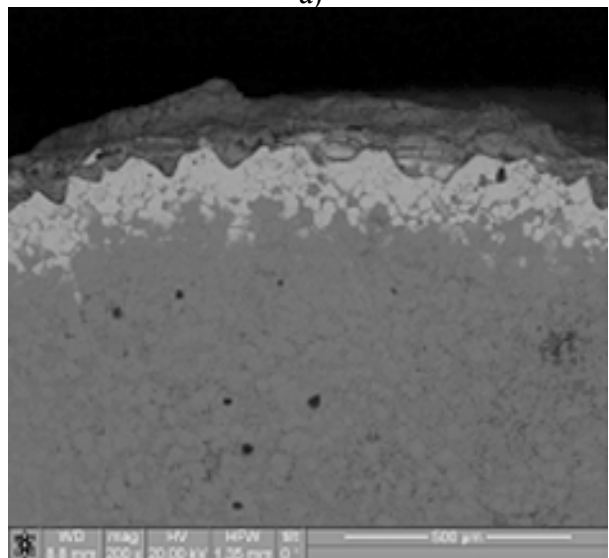


б)

Рис. 2. MoSi<sub>2</sub>, получен вакуумным способом: Quanta 200 (а), МИМ-8 (б).



а)



б)

Рис. 3. Слой кремния, осажденного на молибдене (а), и слой низшего силицида Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

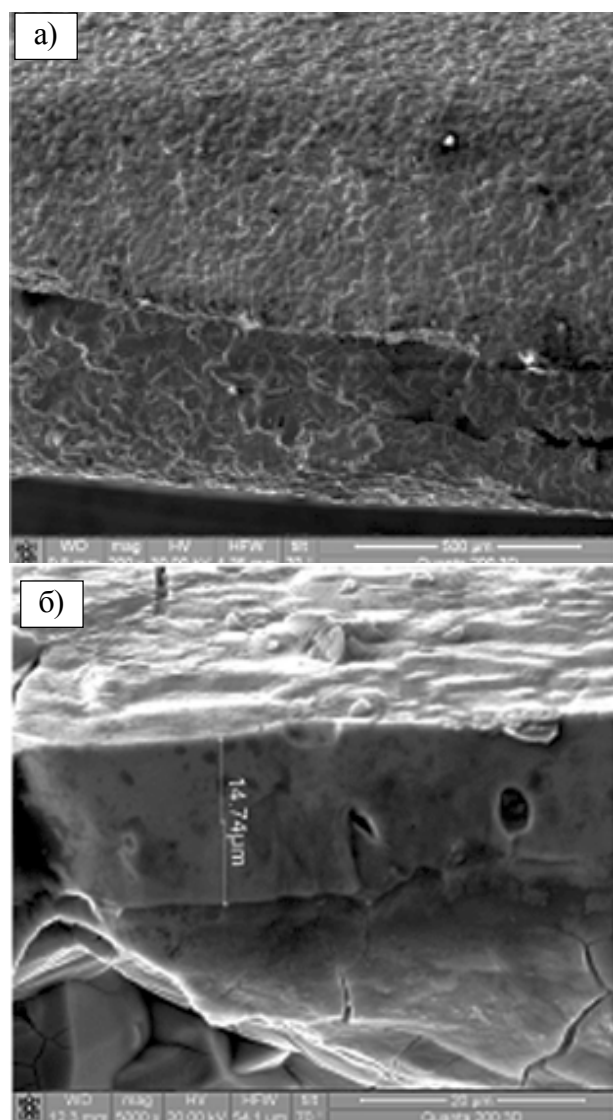


Рис. 4. Микроструктура композита молибден-кремний (а) и слоя кремния (б).

На поверхности образцов, полученных активированным силицированием, зафиксировано весьма заметное содержание алюминия (рис. 5). Это связано с использованием в качестве активатора его соли – трехфтористого алюминия  $AlF_3$ . Применение других традиционных галогенных активаторов (например,

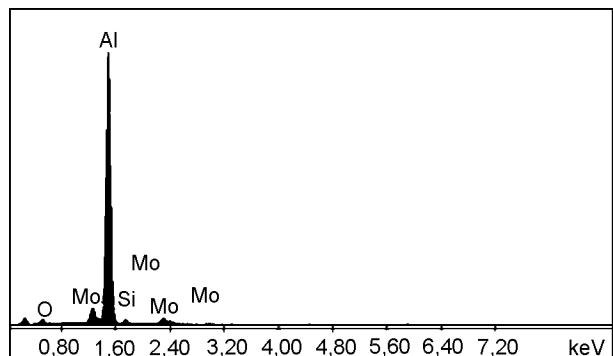


Рис. 5. Примеси в покрытии после активированного силицирования. Микрорентгеноспектральный анализ.

хлорида натрия или фторидов кальция и магния) не изменяет ситуацию с примесями. Эти примеси оказывают негативное влияние на свойства силицидных покрытий, что существенно ограничивает использование указанной технологии.

В образцах, полученных вакуумным паровым силицированием и отжигом твердофазного композита кремний-молибден, зафиксированы кроме основных элементов и силицидов молибдена незначительные примеси вольфрама и кислорода на поверхности.

Адгезионные и прочностные характеристики покрытий изучали с использованием метода склерометрии на скретч-тестере CSM INSTRUMENTS “REVETEST”.

Макро скретч-тестеры (Revetest RST и Revetest XPress) используются, как правило, для исследования твердых покрытий с толщиной свыше 1 мкм, для получения механических характеристик (адгезия, хрупкость, деформация, отслаивание, износостойкость, устойчивость и сопротивление к царапанию, коэффициент трения) путем испытания царапанием.

Метод основан на контролируемом царапании индентором [11] выбранного участка образца (рис. 6), при этом вертикальная нагрузка и максимальная сила трения варьируются от 0 до 200 Н при разрешении не хуже 3 мН и скорости нагружения до 10 Н/мин, максимальная длина царапания составляет 70 мм при скорости царапания от 0,4 до 600 мм/мин и максимальной глубине до 1 мм с разрешением по глубине ~1,5 нм. Для визуализации царапин прибор совмещен с ви-



Рис. 6. Схема метода склерометрии.

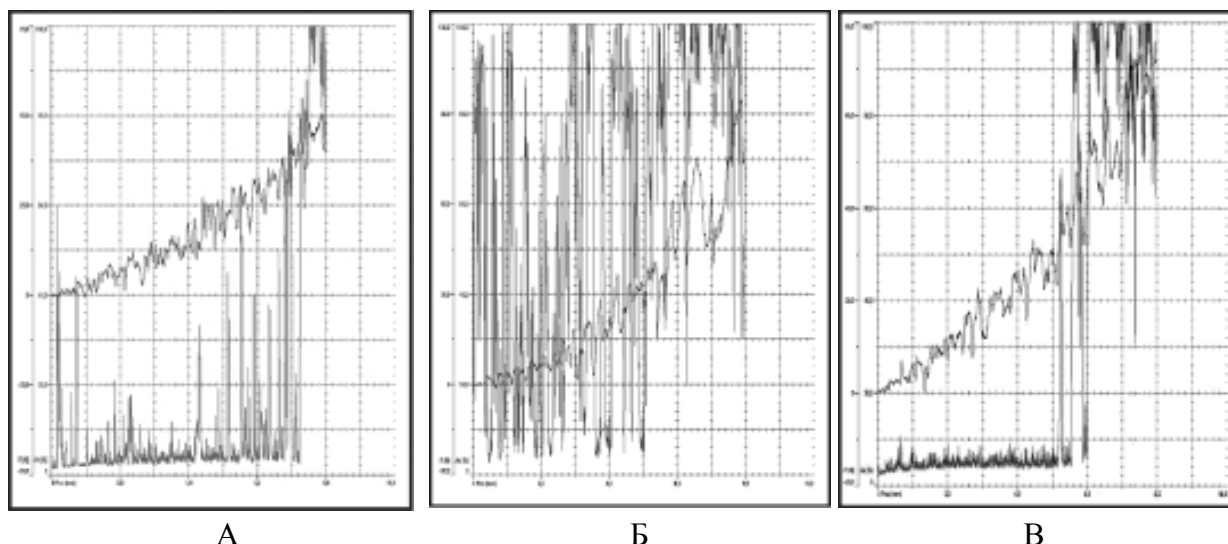


Рис. 7. Спектры акустической эмиссии от образцов с покрытиями: А – активированное, Б – вакуумное, В – активированное (в две стадии).

деомикроскопом, позволяющим проводить фотосъемку при увеличениях  $\times 200$  и  $\times 800$ .

В наших испытаниях алмазный наконечник индентора перемещался по поверхности образца с возрастающей нагрузкой, при этом фиксировались параметры нагружения, сила трения, глубина проникновения индентора, а также сигналы акустической эмиссии.

При определенной критической нагрузке покрытие начинало разрушаться. Уровень критической нагрузки с высокой точностью регистрировался акустическим сенсором, закрепленным на нагружающем плече. При некоторых значениях нагрузки через встроенный оптический микроскоп фиксировались изображения микроструктуры поверхности.

Проведенный с учетом относительности полученных от разных по составу и толщине покрытий данных анализ свидетельствует, что для исследованных образцов критическая нагрузка близка к 40 Н (что приблизительно соответствует напряжениям  $20 \text{ кН/см}^2$ ). При большей величине нагрузки происходил срыв покрытия. Для покрытий с большей изначальной дефектностью, а это покрытия, полученные с большими скоростями насыщения (активированным способом, либо вакуумным способом при более высоких температурах), растрескивание покрытия активно происходит даже при небольших нагрузках, сигналы акустической эмиссии это подтверждают (рис. 7).

Повышенная дефектность таких покрытий подтверждается профилограммой (рис. 8)

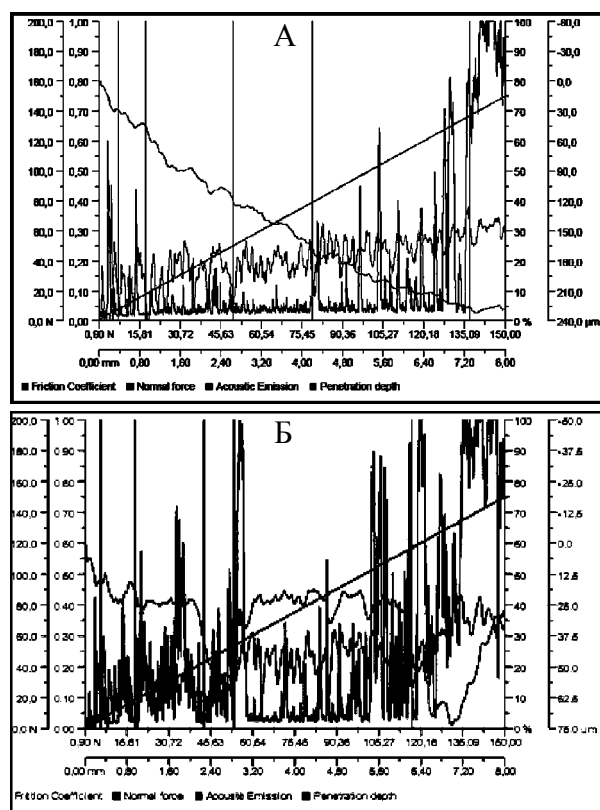


Рис. 8. Спектры при индентировании покрытий, полученных вакуумным парафазным (А) и активированным (Б) методами.

проникновения индентора, на которой имеются провалы. Микрофотографии показывают постепенно растущее поперечное растрескивание покрытия (рис. 9).

Анализ экспериментальных кривых позволяет оценить относительную адгезию покрытий, определить опасные для него уровни напряжений.



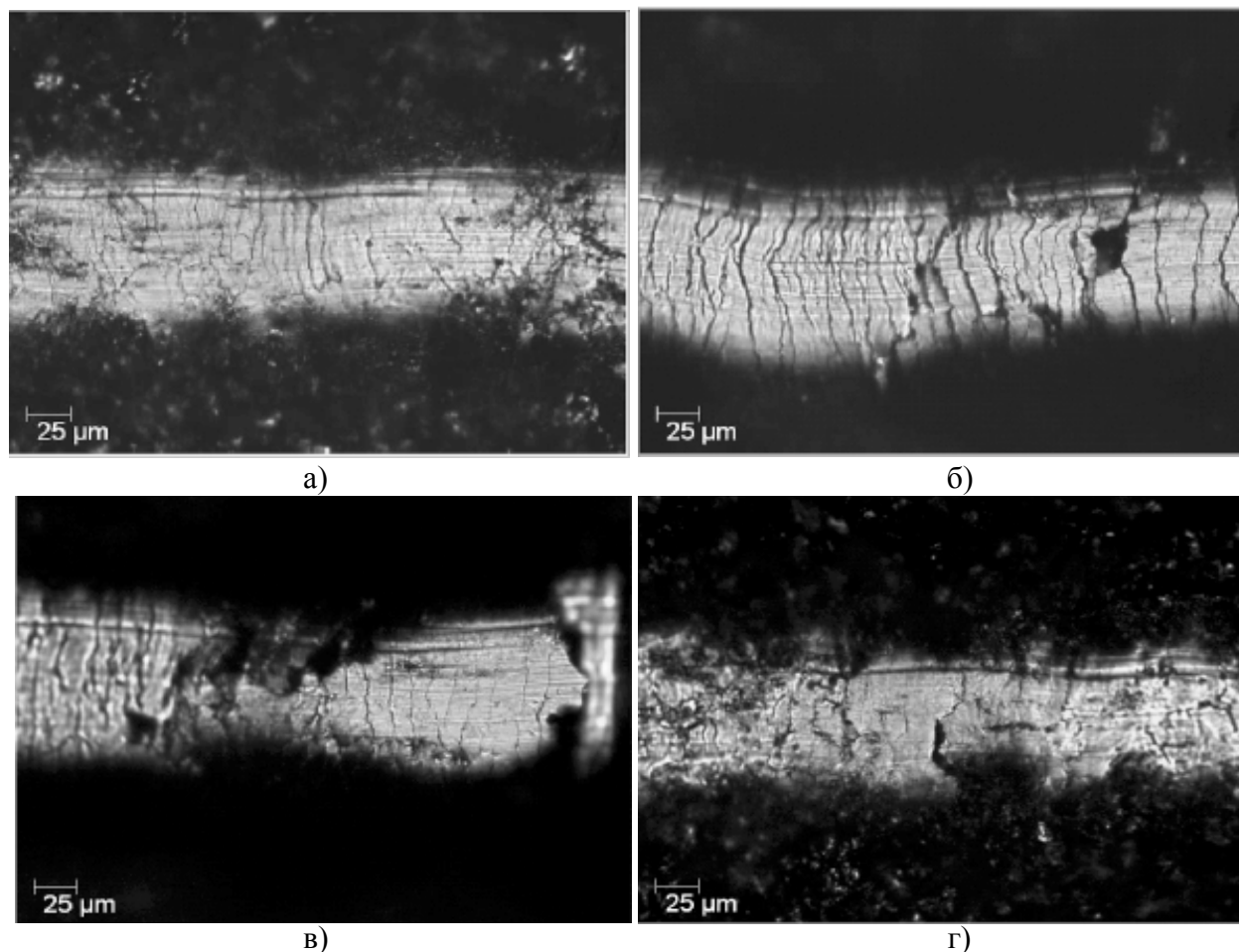


Рис. 9. Развитие поперечных трещин в царاپине (а,б), дефекты покрытия, фиксируемые профилограммой глубины проникновения индентора (в, г).

Анализ сигналов акустической эмиссии позволяет оценивать уровень деградации силицидного покрытия и потери защитных функций. Замечено, что повышение общей толщины силицидного покрытия приводит к существенному увеличению разброса получаемых значений адгезии и прочности. Это может быть связано с повышенной дефектностью толстослойных покрытий, которая обусловлена структурными, термодинамическими и технологическими факторами. Кроме того, при формировании толстых силицидных слоев заметнее проявляются индивидуальные особенности структурно-фазового состояния каждого конкретного образца.

Установлено, что наилучшие механические характеристики имеет силицидное покрытие, полученное с максимально малыми скоростями диффузии и минимальными скачками концентрации кремния на границах фаз. С учетом технической целесообразности и экономических факторов технологического процесса оптимальным является покрытие,

получаемое двухстадийной обработкой через низшие фазы.

## ВЫВОДЫ

1. Подтверждено существенное влияние способа формирования силицидного покрытия на примеси в нем. Наиболее опасным с точки зрения загрязнений является активированное силицирование. Лучшую однородность и качество имеют покрытия, полученные вакуумным отжигом без активаторов.
2. Установлено, метод скретч-тестирования позволяет качественно оценить относительную адгезию силицидных покрытий и уровень допустимых напряжений в нем. Анализ сигналов акустической эмиссии позволяет оценивать уровень деградации силицидного покрытия и потери защитных функций.
3. Более толстые покрытия характеризуются бóльшим разбросом адгезионно-прочностных показателей, что обусловлено

индивидуальными особенностями структурно-фазового состояния и повышенной дефектностью. Установлено, что наилучшие механические характеристики имеет силицидное покрытие, полученное двухстадийной обработкой через низшие фазы.

4. Метод склерометрии применим для качественного описания поведения силицидных покрытий при механических нагрузках.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Покрытия металлические и неметаллические, неорганические. Методы контроля. ГОСТ 9.302-88.
2. Schmidbauer S., Hahn J., Richter F. Adhesion of metal coatings on ceramics deposited by different techniques//Surface and Coatings Technology. – 1993. – Vol. 59. – P. 325-329.
3. Sheng Zhu, W. Wlosinski. Joining of AlN ceramic to metals usings sputtered Al or Ti films//Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – Vol. 109. – P. 277-282.
4. Марченко Ю.А., Перун Н.В., Воеводин В.Н., Ванжа А.Ф., Александров В.А. Адгезионные свойства тонких металлических покрытий, нанесенных на стекло методом ионно-стимулированного осаждения//ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2009. – № 4-2 (94). – С. 298-301.
5. Фукс-Рабинович Г.С., Моисеев В.Ф., Кацур А.А. и др. Использование метода склерометрии для определения адгезионных свойств ионно-плазменных покрытий//Заводская лаборатория. – 1990. – № 2. – С. 95-98.
6. Лунёв В.М., Немашкало О.В. Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения// ФИП. – 2010. – Т. 8, № 1. – С. 64-71.
7. Борисенко Ю.Н., С.В.Литовченко, Н.А. Азаренков. Газовыделение в тонкопленочных системах при ионном воздействии и его использование для расчета адгезионного межфазного взаимодействия//ВАНТ. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1999. – Вып. 1 (73), № 2 (74). – С. 178-183.
8. Литовченко С.В., Нечипоренко Е.П., Чижикова В.А. и др. Исследование особенностей фазообразования в системе кремний-молибден//Вопросы атомной науки и техники. Сер. “Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники”. – 1998. – Вып. 6 (7), 7 (8). – С. 239-241.

9. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б. и др. Получение комбинированных силицидных покрытий на молибдене//Защитные покрытия на металлах. – 1989. – Вып. 23 – С. 54-57.
10. Литовченко С.В. Исследование структуры силицидных покрытий на молибдене//Вісник ХДУ. Серія фізична “Ядра, частинки, поля”. – 1998. – № 1301. – С. 222-224.
11. Ichimura H., Ishii Y. Effects of indenter radius on the critical load in scratch testing//Surf. And Coat. Techn. – 2003. – Vol. 165. – P. 1-7.

#### LITERATURA

1. Pokrytiya metallicheskie i nemetallicheskie, neorganicheskie. Metody kontrolya. GOST 9.302-88.
2. Schmidbauer S., Hahn J., Richter F. Adhesion of metal coatings on ceramics deposited by different techniques//Surface and Coatings Technology. – 1993. – Vol. 59. – P. 325-329.
3. Sheng Zhu, W. Wlosinski. Joining of AlN ceramic to metals usings sputtered Al or Ti films//Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – Vol. 109. – P. 277-282.
4. Marchenko Yu.A., Perun N.V., Voevodin V.N., Vanzha A.F., Aleksandrov V.A. Adgezionnye svojstva tonkih metallicheskih pokrytij, nanesen-nyh na steklo metodom ionno-stimulirovannogo osazhdeniya//VANT. Seriya: Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedeni. – 2009. – № 4-2 (94). – S. 298-301.
5. Fuks-Rabinovich G.S., Moiseev V.F., Kacura A.A. i dr. Ispolzovanie metoda sklerometrii dlya opredeleniya adgezionnyh svojstv ionno-plaz-mennyh pokrytij//Zavodskaya laboratoriya. – 1990. – № 2. – S. 95-98.
6. Lunev V.M., Nemashkalo O.V. Adgezionnye harakteristiki pokrytij i metody ih izmereniya//FIP. – 2010. – Т. 8, № 1. – S. 64-71.
7. Borisenko Yu.N., Litovchenko S.V., Azarenkov N.A. Gazovydelenie v tonkoplenochnyh sistemah pri ionnom vozdejstvii i ego ispolzovanie dlya rascheta adgezionnogo mezhfaznogo vzaimodejstviya //VANT. Fizika radiac. povrezhdenij i radiac. materialovedenie. – 1999. – Vyp. 1 (73), 2 (74). – S. 178-183.
8. Lytovchenko S.V., Nechiporenko E.P., Chishkova V.A. i dr. Issledovanie osobennostej fazoobrazovaniya v sisteme kremnij-molibden//Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Ser. “Vakuum, chistye metally, sverhprovodniki”. – 1998. – Vyp. 6 (7), 7 (8). – S. 239-241.

9. Nechiporenko E.P., Petrichenko A.P., Pavlenko Yu.B. i dr. Poluchenie kombinirovannyh silicidnyh pokrytij na molibdene//Zaschitnye pokrytiya na metallah. –1989. – Vyp. 23.– S. 54-57.
10. Lytovchenko S.V. Issledovanie struktury silicidnyh pokrytij na molibdene//Visnik HDU. Seriya fizichna “Yadra, chastinki, polya”. – 1998. – № 1301. – S. 222-224.
11. Ichimura H., Ishii Y. Effects of indenter radius on the critical load in scratch testing//Surf. And Coat. Techn. – 2003. – Vol. 165. – P. 1-7.