

---

---

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

---

---

УДК 621.793.18:620.22-419.8-492

## СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ MoYSiB К ЦИКЛИЧЕСКИМ УДАРНО-ДИНАМИЧЕСКИМ НАГРУЗКАМ

© 2023 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев<sup>а</sup>, \*, А. Д. Сытченко<sup>а</sup>, Р. А. Вахрушев<sup>а</sup>, \*, Е. А. Левашов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСЦ”, Москва, 119049 Россия

\*E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.07.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Покрытия MoYSiB с различным содержанием иттрия нанесены на жаропрочный никелевый сплав методов магнетронного напыления. Проведены испытания на стойкость покрытий к циклическому ударно-динамическому воздействию при варьировании прикладываемой нагрузки. Зоны разрушения исследованы с применением оптической профилометрии. Установлено, что введение Y в состав покрытий приводит к повышению износостойкости покрытий MoSiB, что связано с модификацией структуры базовых покрытий.

**Ключевые слова:** покрытия, силицид молибдена, иттрий, магнетронное напыление, циклическое ударное нагружение, износостойкость

DOI: 10.56304/S2079562922050232

### ВВЕДЕНИЕ

Многофункциональные тонкопленочные материалы, работающие под нагрузкой, должны обладать высокими адгезией, твердостью и упругим восстановлением, а также высокими триботехническими характеристиками, включая: абразивную и эрозионную стойкость, износостойкость в условиях трения скольжения, стойкость к циклическому ударному воздействию. Для оценки абразивной стойкости покрытий проводятся испытания по схеме “шарик–шлиф” [1], заключающиеся в трении вращающегося контртела с частицами абразивного материала по поверхности покрытия. Для количественной оценки эрозионной стойкости используется весовой метод, а также определяются геометрические параметры зоны трибологического контакта. Эрозионные испытания [2] проводятся в соответствии со стандартом ASTM G76-18: измерение потери массы или объема материала в результате эрозионного воздействия частиц абразива, находящихся в потоке сжатого газа. Износостойкость и коэффициент трения в условиях трения скольжения определяется в результате испытаний по схеме “шарик–диск” при вращении или возвратно-поступательном движении образца с покрытием [3]. Метод заключается в трении контртела о поверхность образца при заданной скорости и нагрузке. Адге-

зионная прочность покрытий исследуется методом измерительного царапания [4]. В процессе испытания при увеличении прикладываемой по нормали нагрузки происходит запись интенсивности акустической эмиссии, силы и коэффициента трения, глубины проникновения индентора. Твердость и модуль упругости определяются методом измерительного индентирования [5]. Данный метод основан на оценке площади проекции восстановленного отпечатка при постоянной геометрии алмазного индентора. Усталостная прочность покрытий определяется в результате ударно-динамических циклических воздействий на приборах типа “импакт–тестер” [6].

Для перспективных жаростойких покрытий на основе MoSiB [7] данный метод ранее не применялся, однако определение их стойкости к циклическому нагружению является крайне важным с практической точки зрения. Целью настоящей работы является определение стойкости к циклическим ударно-динамическим нагрузкам покрытий MoYSiB с различным содержанием Y, нанесенным на подложки из жаропрочного никелевого сплава, а также установление влияния типа структуры на поведение покрытий при трибоконтакте.

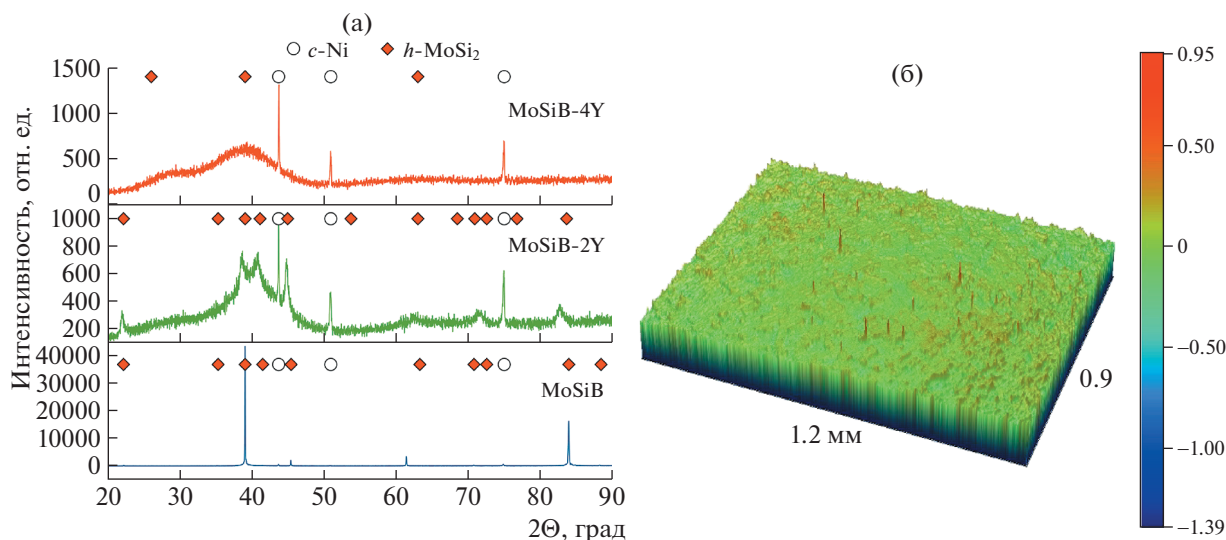


Рис. 1. Дифрактограммы покрытий 1–3 (а) и 3D-изображение поверхности покрытия MoSiB-4Y (б).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

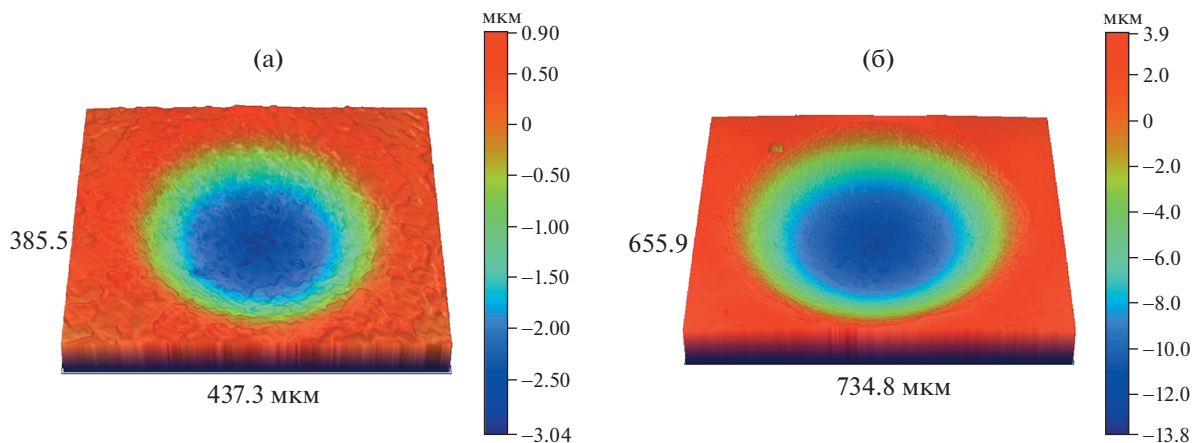
Покрытия нанесены методом магнетронного напыления с применением вакуумной установки, описанной ранее в работе [7]. Распыляемая катод-мишень MoSiB, содержащая 60 ат. % Si, была изготовлена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для получения покрытий MoSiB с разным содержанием Y, в зону эрозии мишени помещалось различное количество сегментов металлического иттрия (99.9%) по аналогии с работой [8]. Площадь сегментов составляла 5 см<sup>2</sup> (2 сегмента, образец “MoSiB-2Y”) и 10 см<sup>2</sup> (4 сегмента, образец “MoSiB-4Y”). Покрытия осаждались на подложки из жаропрочного никелевого сплава XH65BMTЮ в среде Ag (99.9995%). Полировка подложек проводилась на автоматической машине Struers Rotopol. Очистка проводилась в среде изопропилового спирта на установке УЗДН-2Т при наложении ультразвуковых колебаний с частотой 22 кГц в течение 5 мин. Перед нанесением проводилось ионное травление подложек в вакуумной камере ионами Ag<sup>+</sup> в течение 40 мин при напряжении 2 кВ и токе 60 мА. Остаточное и рабочее давление составляли 0.005 и 0.2 Па, соответственно. Мощность, подаваемая на магнетрон с использованием блока питания Advanced Energy Pinnacle +, составляла 1 кВт (постоянный ток 2А, напряжение 500 В). Поверхность исходных покрытий и зоны разрушения после трибологического контакта были исследованы методом оптической профилометрии на приборе Veeco Wyko 1100NT. Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре D2 Phaser Bruker с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. Испытание на динамическое воздействие проводилось с помощью прибора

Impact Tester (CemeCon, Германия). Поверхность исследуемых покрытий подвергалась 10<sup>5</sup> ударов Ø5 мм шариком WC-6%Co с постоянной частотой 50 Гц при нагрузках 100, 300 и 500 Н. Описание прибора приведено в работе [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования, проведенные методом оптической профилометрии, показали, что шероховатость покрытий возрастает при увеличении количества сегментов иттрия в зоне эрозии мишени. Параметр Ra, на основе данных трех измерений в разных точках образцов, составляет 24, 34 и 42 нм для покрытий MoSiB, MoSiB-2Y и MoSiB-4Y, соответственно. Данную закономерность можно объяснить локальным плавлением Y и формированием капельной фазы, из-за реализации электрической мощности преимущественно на металле (Y), а не на керамике (MoSiB) вследствие большой разницы в электропроводности. На поверхности покрытий, осажденных с использованием сегментов металлического иттрия, заметны следы капельной фазы (рис. 1б).

На рентгенограммах покрытий (рис. 1а) наблюдались пики от кубической фазы  $c$ -Ni (ICDD 77-9326), которая соответствует материалу подложки. Для базового покрытия MoSiB наблюдались высокоинтенсивные пики  $h$ -MoSi<sub>2</sub> (ICDD 80-4771) в положении  $2\theta = 39.1^\circ$  и  $83.9^\circ$ . Фаза  $h$ -MoSi<sub>2</sub> имеет текстуру в направлении [110]. Размер кристаллитов  $h$ -MoSi<sub>2</sub>, определенный по формуле Дебая–Шеррера по линиям (110), состав-



**Рис. 2.** Типичные 3D изображения поверхности покрытий MoSiB-4Y после ударно-динамических испытаний при 100 (а) и 500 (б) Н.

вил  $\sim 50$  нм. На рентгенограмме покрытия MoSiB-2Y наблюдались основные пики от гексагональной фазы  $h$ -MoSi<sub>2</sub>, связанные с отражением от плоскостей (100), (110) и (003). Отметим, что для покрытия MoSiB-2Y текстуры  $h$ -MoSi<sub>2</sub> выявлено не было. Гало в положениях  $2\theta = 20^\circ$ – $34^\circ$  и  $35^\circ$ – $50^\circ$  связано с образованием аморфной фазы при введении добавки иттрия. Размер кристаллитов  $h$ -MoSi<sub>2</sub> (110) составил  $\sim 10$  нм. Для покрытия MoSiB-4Y выявлялись уширенные пики в положениях  $2\theta = 25^\circ$ – $32^\circ$  и  $32^\circ$ – $47^\circ$ , что свидетельствует о рентгеноаморфной структуре покрытия. Параметры решетки  $h$ -MoSi<sub>2</sub> для покрытия MoSiB не отличались от значений, полученных для порошкового эталона  $h$ -MoSi<sub>2</sub> ( $a = 0.460$  и  $c = 0.657$  нм), в то время как,  $a = 0.464$  нм и  $c = 0.660$  нм — для покрытия MoSiB-2Y. Увеличение параметров  $a$  и  $c$ , вероятно, связано с растворением Y в решетке  $h$ -MoSi<sub>2</sub>.

Типичные трехмерные профили зон трибоконтакта представлены на рис. 2 на примере покрытия MoSiB-4Y для нагрузок 100 и 500 Н. Видно, что заметных разрушений материала покрытия не наблюдается, отсутствуют следы отслоений, срашивания, растрескивания, несмотря на глубины, существенно превышающие толщину покрытий (6–8 мкм). Деформация носит преимущественно пластичный характер, что объясняется физико-механическими особенностями подложки из никелевого сплава. Анализ поверхности покрытий после циклических ударно-динамических испытаний при нагрузке 100 Н показал, что все покрытия имели примерно равные значения объема ( $V$ ), глубины ( $h$ ) и диаметра ( $d$ ) кратера (рис. 3). При нагрузке 300 Н базовое покрытие MoSiB показало

наибольшее значение  $V = 27 \cdot 10^5$  мкм<sup>3</sup> при  $h$ ,  $d$  равных 350 и 4.16 мкм, соответственно. Введение иттрия снизило диаметр лунки на 17%, а глубину на 32% по сравнению с базовым, объем при этом составил  $12.7 \cdot 10^5$  мкм<sup>3</sup>, что более чем в два раза ниже значений для MoSiB. Покрытие MoSiB-4Y имело  $V$ , близкое к образцу MoSiB-2Y. При максимальной нагрузке 500 Н базовое покрытие MoSiB характеризовалось максимальными значениями  $V = 48 \cdot 10^5$  мкм<sup>3</sup>, диаметр и глубина лунки составили 675 и 17.5 мкм. Покрытие MoSiB-2Y характеризовалось минимальным  $V = 32.5 \cdot 10^5$  мкм<sup>3</sup>, значения  $d$  и  $h$  составили 633 и 14.4 мкм. Избыточное легирование иттрием (образец MoSiB-4Y) повышает значения  $V$  и  $h$ , соответственно, на 28 и 13%, по сравнению с покрытием MoSiB-2Y.

Принимая во внимание наши ранние исследования покрытий MoSiB, легированных Zr и Hf [7], на основе данных РФА можно сделать вывод о том, что покрытие MoSiB имеет столбчатую структуру, тогда как покрытия, содержащие Y, характеризуется плотной однородной структурой и отсутствием столбчатых зерен. Столбчатая структура негативно влияет на механические и трибологические свойства покрытий, из-за интенсивного распространения трещин по границам столбчатых зерен под нагрузкой [9], Подавление столбчатого роста, а также снижение размера кристаллитов, обычно благоприятно сказывается на трещиностойкости и износостойкости покрытий [10]. С другой стороны, полностью аморфная структура также не является благоприятной с точки зрения механических и трибологических характеристик [11].

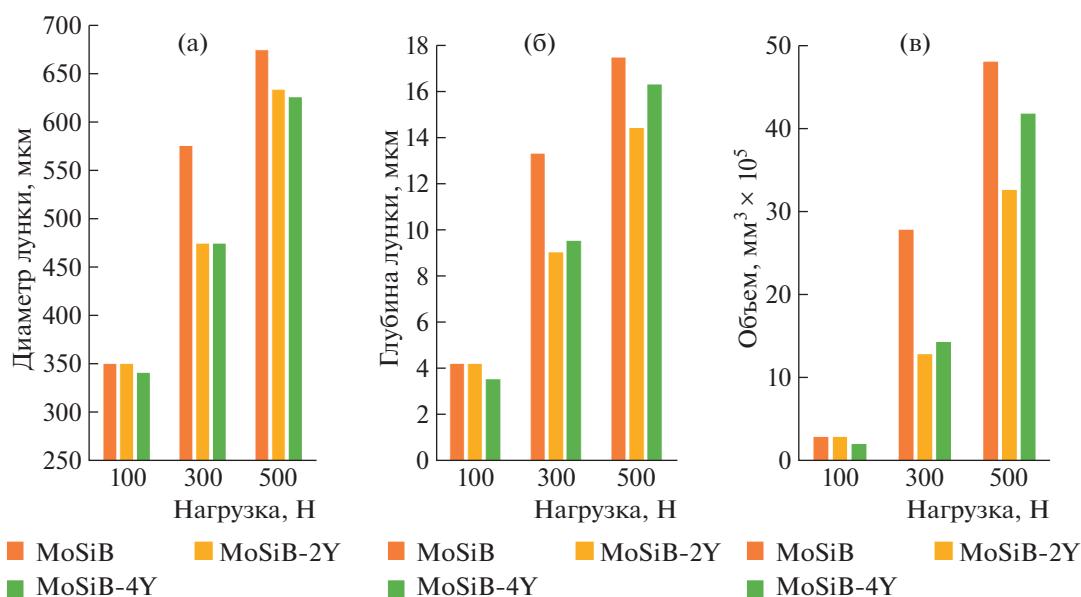


Рис. 3. Диаметры (а), глубины (б), и объемы лунок (в), сформировавшихся на поверхности покрытий после ударно-динамических испытаний в зависимости от приложенной нагрузки.

Покрытие MoSiB-2Y имеет наилучшую стойкость к циклическим ударно-динамическим нагрузкам, что можно объяснить его нанокомпозитной структурой, состоящей из кристаллитов фазы  $h$ -(Mo,Y)Si<sub>2</sub> и аморфной боросодержащей фазы. Сильно-текстурированное кристаллическое покрытие MoSiB и аморфное покрытие MoSiB-4Y имеют повышенную хрупкость, и демонстрируют более низкие трибологические свойства.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Покрытия с нанокристаллической, нанокомпозиционной и аморфной структурой, зависящей от содержания иттрия, получены при магнетронном распылении в режиме постоянного тока с использованием мишени MoSiB + Y. Проведены трибологические испытания на импакт-тестере при нагрузках 100–500 Н и количестве циклов 10<sup>5</sup>. Наиболее высокую стойкость к циклическим ударно-динамическим нагрузкам показали нанокомпозиционные покрытия MoSiB-2Y, содержащие кристаллиты фазы  $h$ -(Mo,Y)Si<sub>2</sub> размером около 10 нм, и аморфную боросодержащую фазу.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № 0718-2020-0034).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Kassman A. *et al.* // Surf. Coat. Technol. 1991. V. 50 (1). P. 75–84.  
[https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90196-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90196-4)
2. Shuai J. *et al.* // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 80. P. 179–190.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.001>
3. Kaushik J. *et al.* // Proc. Mater. Today. 2022. V. 64 (3). P. 1440–1444.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.735>
4. Levashov E.A. *et al.* // Russ. Metall. 2010. V. 2010. P. 917–935.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029510100113>
5. Fischer-Cripps A.C. // Nanoindentation. 2002. New York: Springer.  
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-22462-6>
6. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. *et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. P. 502–510.  
<https://doi.org/10.1134/S2070205119040087>
7. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. *et al.* // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 403. P. 126373.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126373>
8. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. *et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51. P. 794–802.  
<https://doi.org/10.1134/S2070205115050160>
9. Musil J. // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 207. P. 50–65.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073>
10. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. *et al.* // Tribol. Lett. 2016. V. 63. P. 44.  
<https://doi.org/10.1007/s11249-016-0729-0>
11. Battu A.K., Ramana C.V. // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20 (11). P. 1438–1656.  
<https://doi.org/10.1002/adem.201701033>

## Resistance of MoYSiB Coatings to Cyclic Impact Loading

F. V. Kiryukhantsev-Korneev<sup>1</sup>, \*, A. D. Sytchenko<sup>1</sup>, R. A. Vakhrushev<sup>1</sup>, and E. A. Levashov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049 Russia*

*\*e-mail: kiruhantsev-korneev@yandex.ru*

Received July 6, 2022; revised July 19, 2022; accepted July 22, 2022

**Abstract**—MoYSiB coatings with various yttrium contents were applied to a heat-resistant nickel alloy by magnetron sputtering. Resistance of the coatings to cyclic shock dynamic impact has been tested under varying applied loads. The breakdown areas have been studied using optical profilometry. It has been established that addition of Y into coating composition leads to increase wear resistance of MoSiB coatings, which is related to modification of base coatings.

**Keywords:** coatings, molybdenum silicide, yttrium, magnetron sputtering, cyclic impact loading, wear resistance