

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ИТТРИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ MoYSiB

© 2023 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев^а, А. Д. Сытченко^{а, *},
Р. А. Вахрушев^а, Н. В. Швындина^а, Е. А. Левашов^а

^аНациональный исследовательский технологический университет “МИСЦ”, Москва, 119049 Россия

*E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.07.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Методом магнетронного распыления мозаичных мишеней MoSiB/Y получены покрытия в системе MoYSiB с различным содержанием иттрия. Покрытия изучены с применением методов растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, наноиндентирования, высокотемпературных неизотермических отжигов. Установлено, что введение Y в состав покрытий приводит к снижению размера кристаллитов фазы h- MoSi_2 , механических свойств и жаростойкости покрытий. На поверхности покрытий, содержащих Y, после отжига при 1300°C формируется защитная пленка, состоящая из боросиликатного стекла с включениями кристаллитов Y_2O_3 .

DOI: 10.56304/S2079562922050220

ВВЕДЕНИЕ

Одними из наиболее распространенных защитных покрытий для высокотемпературных применений являются дисилицид молибдена (MoSi_2) и MoSiB . Среди современных исследований можно отметить работы [1–3]. Активно проводятся поиски легирующих элементов, позволяющих дополнительно повысить механические свойства и жаростойкость покрытий. Положительные результаты получены при введении Fe [4], Ti [5], оксидных соединений [6]. Введение Zr и Hf подавляет хрупкое разрушение покрытий MoSiB при высокотемпературном нагреве за счет модификации структуры [7, 8].

Улучшить свойства MoSi_2 и MoSiB можно путем легирования редкоземельными металлами (РЗМ) и их соединениями. Как показывает опыт авторов [9, 10] легирование MoSi_2 оксидом лантана способствует росту твердости на 15%, прочности при изгибе на 25% и вязкости разрушения на 34%, а также повышению стойкости к окислению за счет уменьшения размера зерна и уплотнения структуры. В работе [11] композит на основе MoSi_2 , легированный Lu_2O_3 , показывает улучшенную стойкость к окислению при 1500°C в течение 128 ч. Введение Y в объемные материалы на основе MoSi_2 улучшает стойкость к окислению при температуре 900°C за счет образования на поверхности оксидного слоя SiO_2 , содержащего дисперсные ча-

стицы Y_2O_3 , способного в течение достаточно длительного времени выступать в качестве диффузионного барьера [12]. Добавка Y_2O_3 в MoSi_2 также способствует росту прочности на сжатие на 42% и предела прочности при изгибе на 34% [9]. Параллельно с разработкой объемных материалов ведутся исследования, связанные с легированием РЗМ покрытий MoSi_2 и MoSiB . В работе [13] были изучены характеристики покрытий на основе MoSi_2 с разной концентрацией Y_2O_3 . Образец с оптимальной концентрацией $\text{Y}_2\text{O}_3 \sim 20$ ат.%, демонстрирует высокие плотность и адгезионную прочность, а так же стойкость к окислению при температуре 1700°C .

В настоящее время исследования покрытий MoSi_2 и MoSiB , легированных РЗМ, ограничены толстыми покрытиями, наносимыми методами газотермического напыления, шликерного способа и диффузионного насыщения, отсутствуют работы по осаждению покрытий с использованием ионно-плазменных вакуумных технологий. Целью настоящей работы является получение покрытий MoYSiB с различным содержанием Y методом магнетронного распыления при постоянном токе, исследование их структуры, механических свойств и жаростойкости.

Таблица 1. Химический состав и механические свойства покрытий

№	S_Y , см ²	Толщина, мкм	Состав, ат. %				H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа	W , %
			Mo	Y	Si	B					
1	0	7.2	24	0	67	9	24	332	0.073	0.130	60
2	5	6.5	28	4	58	10	17	203	0.082	0.113	56
3	10	6.9	32	7	50	11	13	179	0.076	0.077	51

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрытия были получены на установке, базирующейся на вакуумной системе типа УВН-2М, оснащенной магнетронными и ионными источниками, а также узлом вращения для позиционирования подложек над источниками [7]. Гетерофазная мишень $\text{MoSi}_2 + 10\%\text{MoB}$, $\varnothing 120 \cdot 6$ мм, для осаждения покрытий методом магнетронного распыления была изготовлена по технологии силового СВС-компактирования с использованием экзотермических смесей порошков Mo, Si и B. Для получения покрытий с разным содержанием Y, в зону эрозии мишени помещалось различное количество сегментов (2 или 4) металлического иттрия (99.9%) как описано в работе [14]. В зависимости от суммарной площади сегментов Y (S_Y) было получено 3 группы покрытий (табл. 1). Покрытия осаждались на подложки из Al_2O_3 в среде Ag (99.9995%). Перед нанесением покрытий использовалось ионное травление подложек в вакуумной камере ионами Ar^+ в течение 40 мин (2 кВ, 60 мА). В процессе распыления мишени давление в камере поддерживалось на уровне 0.2 Па, а сила тока и напряжение, подаваемые на магнетрон, составляли 2А и 500 В, соответственно. Температура подложек не превышала 350°C, напряжение смещения не подавалось, время осаждения покрытий составляло 40 мин. Состав покрытий определялся с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) [15] на приборе Profiler 2 Horiba JY. Исследование морфологии покрытий проводилось с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного приставкой Noran-7 Thermo для энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре D2 Phaser Bruker с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (W) покрытий определялись с помощью нанотвердомера Nano Hardness Tester CSM Instruments, при нагрузке 4 мН. Для оценки жаростойкости проводились неизотермические отжиги покрытий на воздухе в печи ТК.15.1800.ДМ.1Ф при температурах 1300 и 1500°C со скоростью нагрева 5°C/мин, выдержкой 10 мин и естественным охлаждением образцов с печью до комнатной темпера-

туры и, затем, исследования с помощью методов РФА, РЭМ и ЭДС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным ОЭСТР-профилям, все основные элементы были распределены равномерно по толщине покрытий. Усредненные по глубине значения концентраций и толщины покрытий, представлены в табл. 1. С ростом площади сегментов (S_Y) наблюдалось закономерное увеличение содержания Y в покрытиях с 0 до 7 ат. %. При этом концентрация молибдена возрастала, кремния — снижались, а концентрация бора изменялась незначительно и составляла 9–11 ат.%. Толщина несколько снижалась при увеличении S_Y и находилась в интервале 6.5–7.2 мкм.

На рис. 1а представлены характерные изображения поперечных изломов покрытий. Видно, что покрытие 1 имеет столбчатую структуру, тогда как покрытия, содержащие Y, характеризуется плотной однородной структурой и отсутствием столбчатых зерен, обычно наблюдаемых в покрытиях MoSi_2 и MoSiB [7]. Наличие столбчатой структуры, неблагоприятно влияет на механические свойства покрытий, их жаростойкость из-за интенсивной диффузии кислорода от поверхности вглубь материала по границам столбчатых зерен [16].

На рентгенограммах покрытий 1–3 выявлялись пики от подложки Al_2O_3 . Дополнительно для покрытия 1 наблюдались высокоинтенсивные пики фазы $h\text{-MoSi}_2$ с текстурой в направлении [110] (рис. 1б). Размер зерна $h\text{-MoSi}_2$, определенный по формуле Шеррера по линии (110), составил 53 нм. Для покрытия 2, текстуры $h\text{-MoSi}_2$ выявлено не было. Помимо пиков Al_2O_3 и $h\text{-MoSi}_2$, наблюдались уширенные пики в положениях $2\theta = 24^\circ$ – 34° и 35° – 45° , вероятно, связанные с образованием аморфной фазы. Пиков кристаллического иттрия обнаружено не было. Размер кристаллитов $h\text{-MoSi}_2$ снизился в шесть раз при введении Y в состав покрытий и составил 9 нм. На дифрактограмме покрытия 3, выявлялись сильно уширенные пики от аморфной фазы. Можно сделать вывод, что введение иттрия приводит к аморфизации покрытия MoSiB . Параметры решетки $h\text{-MoSi}_2$ для покрытия MoSiB не отличались от значений порошкового эталона ($a = 0.460$ и $c = 0.657$

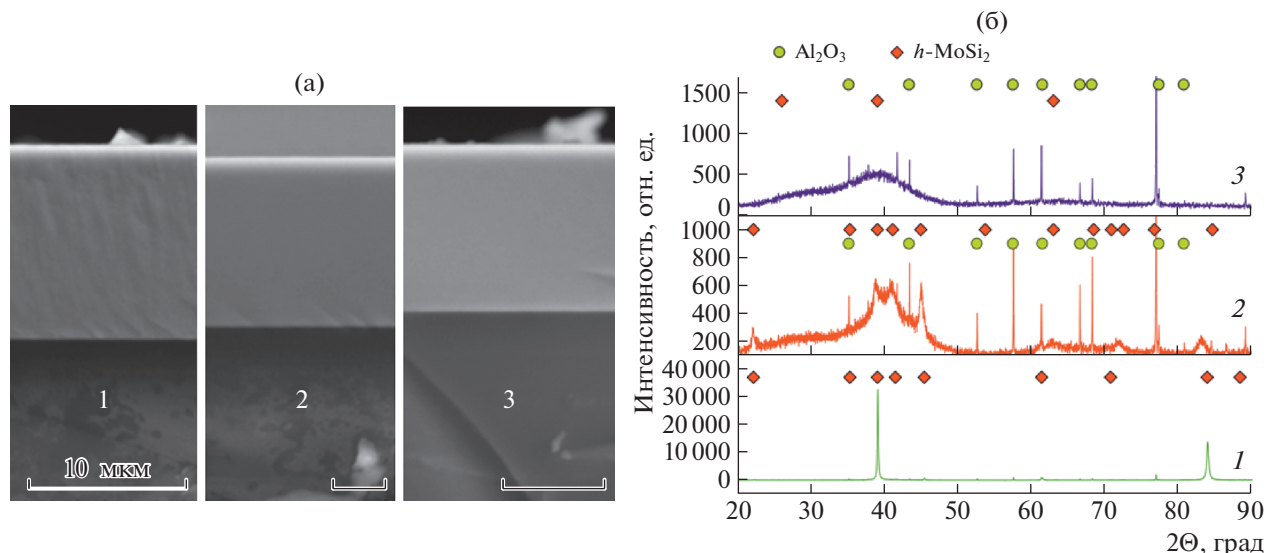


Рис. 1. РЭМ-изображения (а) и дифрактограммы (б) покрытий 1–3.

нм). Для образца 2 наблюдалось увеличение параметра a до 0.464 нм, что может быть связано с растворением Y в MoSi_2 , а также с отклонением состава от стехиометрического.

Наиболее высокие значения механических характеристик были достигнуты для покрытия MoSiB (табл. 1). При увеличении содержания Y с 0 до 7 ат. %, происходило снижение H и E на 46%, W на 15%, параметра H^3/E^2 на 41%. При введении 4 ат. % Y фиксировалось небольшое (12%) повышение параметра H/E .

Было установлено, что жаростойкость покрытий при 1300°C снижается пропорционально содержанию иттрия. Методом ЭДС было показано, что высокая жаростойкость покрытий MoSiB обусловлена формированием на их поверхности в процессе нагрева на воздухе плотных защитных пленок SiO_2 , препятствующих дальнейшему окислению. На поверхности покрытий MoYSiB образовывался слой из SiO_2 с включениями крупных кристаллитов Y_2O_3 (светлые участки на РЭМ-изображениях). Доля кристаллитов в поверхностном слое повышалась пропорционально содержанию Y в образцах. Установлено, что неокисленные слои покрытия, также содержат Y, т.е. атомы иттрия не полностью диффундировали к поверхности с тем, чтобы образовать плотный слой защитного оксида. Толщины оксидных слоев составили 0.6, 3.0, 2.1 мкм, неокисленных слоев — 6.3, 8.2, 7.5 мкм для покрытий 1, 2, 3 соответственно. Минимальная разница в 0.6 мкм по сравнению с исходным покрытием для образца 3 может говорить о минимальном увеличении объема материала вследствие фазовых превращений и более высокой термической стабильности покрытия MoYSiB № 3 по сравнению с MoSiB .

На рентгенограмме отожженного покрытия MoSiB выявлялись пики от гексагональной фазы $h\text{-MoSi}_2$ и тетрагональных фаз $t\text{-MoSi}_2$ и $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ (рис. 3а). Для покрытий MoYSiB наблюдались пики от фаз $t\text{-MoSi}_2$ и $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$, а также MoO_3 . Пиков от фазы $h\text{-MoSi}_2$ на рентгенограммах легированных покрытий найдено не было.

По данным РЭМ-ЭДС было установлено, что при 1500°C покрытие 1 сохраняет защитные свойства, что соответствует данным [2, 7]. На рентгенограммах наблюдаются пики от фаз $h\text{-MoSi}_2$, $t\text{-MoSi}_2$, $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ и MoO_3 (рис. 3б). Покрытия MoYSiB окисляются полностью с образованием на поверхности подложки слоя $a\text{-SiO}_x/\text{Y}_2\text{O}_3$. На рентгенограммах покрытий, легированных Y, выявлялись пики от кристаллических оксидов MoO_3 и Y_2O_3 (рис. 3б). Снижение механических характеристик и жаростойкости покрытий обусловлено, соответственно: а) отклонением состава от стехиометрического — соотношением Me/Si (Me:Mo,Y) увеличивается от 0.4 до 0.8 с ростом концентрации Y с 0 до 7 ат. %, б) снижением концентрации Si, являющегося источником для формирования при нагреве сплошного защитного слоя SiO_2 , при введении Y.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При магнетронном распылении сегментной мишени MoSiB/Y получены покрытия MoYSiB с содержанием Y 0–7 ат. %. Все покрытия MoYSiB обладали плотной однородной структурой с отсутствием столбчатых зерен, типичных для MoSiB . Покрытие с 4 ат. % Y содержали фазу $h\text{-Mo(Y)Si}_2$ и аморфные области, покрытие с 7 ат. % Y было пол-

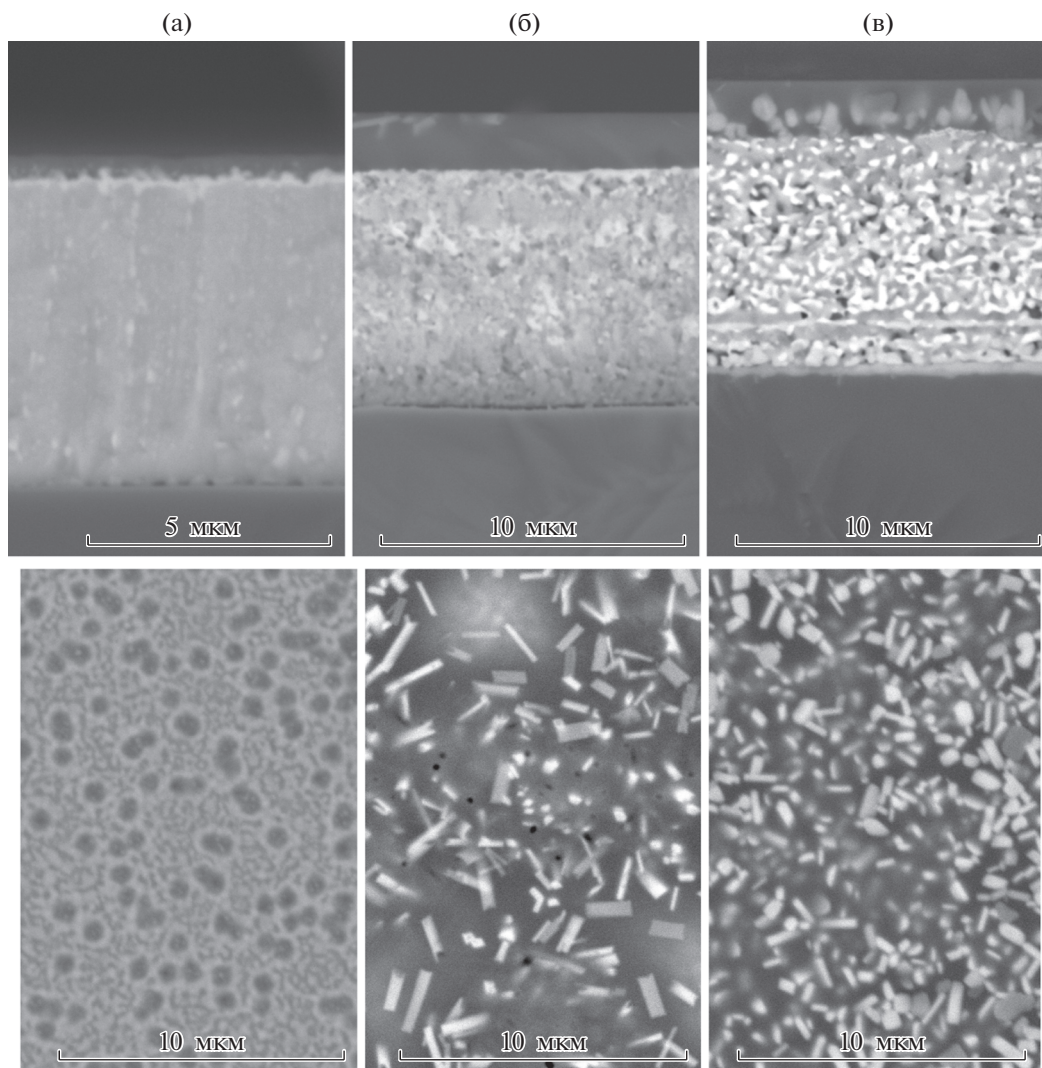


Рис. 2. РЭМ-изображения излома/поверхности покрытий 1 (а), 2 (б) и 3 (в) после отжига 1300°C.

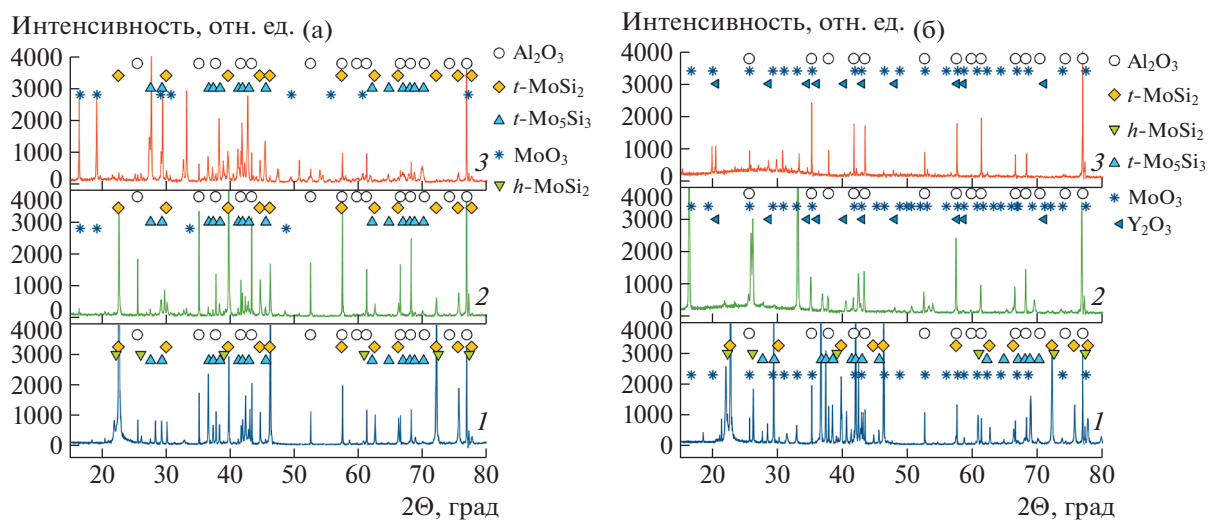


Рис. 3. РФА покрытий 1–3 после отжигов при 1300 (а) и 1500°C (б).

ностью аморфным. Покрытия с Y показали более низкие твердость и упруго-пластические характеристики, чем MoSiB. Жаростойкость покрытий, оцененная при 1300 и 1500°C, снижалась с ростом содержания Y. Защитные свойства покрытий MoYSiB обусловлены формированием на поверхности плотной пленки Si : B : O, содержащей кристаллиты фазы Y₂O₃, и препятствующей проникновению кислорода вглубь покрытий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 19-19-00117-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Perepezko J.H. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2018. V. 71. P. 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.11.033>
2. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al. // Corros. Sci. 2017. V. 123. P. 319–327. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.023>
3. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al. // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2018. V. 59 (6). P. 698–708. <https://doi.org/10.3103/S106782121806010X>
4. Sossaman T. et al. // Corros. Sci. 2015. V. 98. P. 406–416. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.051>
5. Zhao Mi et al. // Corros. Sci. 2021. V. 187. P. 109518. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109518>
6. Yang Jianyong et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2021. V. 100. P. 105625. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105625>
7. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 442. P. 128141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128141>
8. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 403. P. 126373. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126373>
9. Zan X. et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. V. 29 (4). P. 505–508. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.02.011>
10. Majumdar S. et al. // Oxid. Met. 2013. V. 80. P. 219–230. <https://doi.org/10.1007/s11085-013-9374-2>
11. Guo Z. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27 (5). P. 2153–2161. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.07.009>
12. Majumdar S. et al. // Metall. Mater. Trans. A. 2013. V. 44. P. 2243–2257. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1589-3>
13. Wang C.C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40 (13). P. 4419–4427. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.012>
14. Kiryukhantsev-Korneev P.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51 (5). P. 794–802. <https://doi.org/10.1134/S2070205115050160>
15. Kiryukhantsev-Korneev F.V. // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2014. V. 55. P. 494–504. <https://doi.org/10.3103/S1067821214050137>
16. Musil J. // Solid State Phenom. 2007. V. 127. P. 31–36. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.127.31>

Influence of Yttrium Addition on Structure and Properties of MoYSiB Oxidation-Resistant Coatings

F. V. Kiryukhantsev-Korneev¹, A. D. Sytchenko^{1, *},
R. A. Vakhrushev¹, N. V. Shvyndina¹, and E. A. Levashov¹

¹National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Received July 1, 2022; revised July 19, 2022; accepted July 22, 2022

Abstract—This article describes fabrication of coatings in the MoYSiB system with various yttrium contents by magnetron sputtering of MoSiB/Y mosaic targets. The coatings have been analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES), nanoindentation, and high temperature nonisothermal annealing. It has been established that addition of Y to the coating composition leads to decrease in crystallite size of the *h*-MoSi₂ phase, mechanical properties, and resistance of the coatings. A protective film consisting of borosilicate glass with inclusions of Y₂O₃ crystallites forms on the Y-containing coating surface after annealing at 1300°C.