

УДК 621.793.18:620.22-419.8-492

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЖАРОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ Mo–Hf–La–Si–B

© 2024 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев^a *, А. Д. Сытченко^a, Ф. И. Чударин^a, Е. А. Левашов^a

^aУниверситет науки и технологий МИСИС, Москва, 119049 Россия

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

Поступила в редакцию 29.05.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Проведены комплексные исследования наноконпозиционных покрытий в системе Mo–Hf–La–Si–B с различным содержанием лантана. Покрытия были получены с помощью магнетронного распыления мозаичных мишеней, содержащих сегменты Mo–xLa₂O₃ (x = 5, 20, 40%). Показано, что наиболее эффективным с точки зрения повышения твердости, упругого восстановления, индекса пластичности, сопротивления упругой деформации и жаростойкости покрытий является введение в их состав 3 ат. % La.

Ключевые слова: магнетронное распыление, покрытия, Mo–Si–B, редкоземельные металлы, механические свойства, жаростойкость

DOI: 10.56304/S2079562923010128

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительное внимание уделяется исследованиям жаростойких покрытий для защиты ответственных изделий, подверженных воздействию высоких температур и агрессивных газовых сред, а также различным видам износа. Одними из наиболее перспективных являются покрытия на основе силицида молибдена [1]. По двухстадийной технологии, включающей в себя осаждение молибдена из газовой фазы с последующим диффузионным насыщением Si и B, получены покрытия MoSiB на различных типах подложек, обладающие высокой жаростойкостью при температурах до 1300°C [2, 3]. Основные достижения в области создания жаропрочных и жаростойких объемных керамических материалов и покрытий в системе MoSiB рассмотрены в обзоре [4]. Среди отечественных разработок следует упомянуть исследования многокомпонентных покрытий на основе дисилицида молибдена со сложной многоуровневой архитектурой, проведенные под руководством проф. Терентьевой [5]. Разработанные покрытия кратковременно сопротивляются окислению в потоках ионизированного воздуха до 1800–2100°C.

Ранее в нашей лаборатории методом магнетронного напыления постоянного тока были получены покрытия: MoSi₂ с жаростойкостью до 1500°C [6, 7], MoSiB – до 1700°C [6–8], MoZrSiB и MoHfSiB – до 1500°C [8]. Установлено, что вве-

дение Hf в состав MoSiB повышает жаростойкость покрытий благодаря подавлению образования и распространения трещин, а также образования защитных слоев SiO₂ + HfO₂ и HfSiO₄ [8].

Известно, что легирование La сплава Mo–9Si–8B при нагреве на воздухе за счет образования более стабильных молибдатов лантана (xLa₂O₃ · yMoO₃), снижает испарение летучего MoO₃ при температурах ниже 1000°C, а повышение содержания La подавляет диффузию кислорода вглубь материала [9]. Введение La₂O₃ в сплав Mo–12Si–8.5B приводит к снижению размера зерен кристаллических фаз и, повышению жаростойкости при 800–1000°C, что связано с ускорением образования защитного поверхностного слоя боросиликатного стекла с высокой адгезией к основе [10]. При введении La в покрытия Mo–Si–B повышение стойкости к окислению объясняется образованием фаз La₂SiO₅ и SiO₂ с низкой проницаемостью атомов кислорода, а также ингибированием диффузии кислорода из-за сегрегации La₂O₃ по границам зерен [11]. В работе отмечено положительное влияние добавки 0.5 ат. % лантана на механические и трибологические свойства покрытий Mo–Si–B [12].

Целью данной работы является изучение влияния добавки La на структуру, механические свойства, стойкость к высокотемпературному окислению покрытий Mo–Hf–La–Si–B, полученных методом магнетронного напыления.

Таблица 1. Составы и механические свойства покрытий

Покрытие	Концентрация, ат. %					h , мкм	Ra, нм	H , ГПа	W , %	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа
	Mo	Hf	La	Si	B							
1	35	2	2	57	4	16	14.4	14	40	195	0.071	0.072
2	32	2	3	59	4	20	12.5	19	46	210	0.090	0.155
3	28	2	4	62	4	15	7.5	17	43	228	0.074	0.094

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для нанесения покрытий 1, 2 и 3 (табл. 1) применялась дисковая СВС-мишень 80%(90% MoSi₂ + 10% MoB) + 20% HfV₂ диаметром 120 мм в зоне эрозии которой размещались 8 сегментов Mo-x% La₂O₃ с параметром $x = 5, 20, 40$ вес. %, соответственно. В качестве исходных компонентов для изготовления сегментов применялись порошки La₂O₃ (LaO-Д) и Mo (ПМ 99,95). Подготовка порошковых смесей проводилась в шаровой вращающейся мельнице MBF-1, прессование проводилось на ручном гидравлическом прессе П-50 в стальной прессформе Ø10 мм при давлении 800 МПа, спекание проходило в плазме тлеющего разряда в установке нанесения покрытий. Осаждение покрытий осуществлялось на модернизированной установке типа УВН-2М, в рабочем пространстве которой расположены магнетрон и источник газовых ионов [8]. Магнетронное напыление в режиме постоянного тока проводилось с использованием блока питания Pinnacle+ 5 × 5 производства Advanced Energy (США). Мощность во всех экспериментах поддерживалась на уровне 1 кВт. Нанесение покрытий происходило при рабочем давлении 0.2–0.4 Па в среде Ar (99.9995%). Покрытия наносились на подложки из кремния КЭФ-4.5 (100), поликристаллического оксида алюминия ВК-100-1, а также сплава ЭП708. Подготовка подложек включала в себя ультразвуковую очистку в изопропанолу на установке УЗДН-2Т и травление ионами Ag⁺ в вакуумной камере непосредственно перед нанесением покрытий в течение 50–60 мин. Время осаждения покрытий составляло 120 мин. Обработка поверхности подложек проводилась при их периодическом вращении.

Исследование состава и структуры покрытий проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе S-3400 Hitachi, оснащенный энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Noran-7 Thermo. Профили распределения элементов по толщине покрытий были получены с помощью оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на спектрометре Profiler 2 Horiba JY [13]. Фазовый состав оценивался с использованием рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D2 Phaser (Bruker). Для определения механических свойств использовался метод наноиндентиро-

вания (Nanonardness Tester, нагрузка 4мН). Стойкость покрытий к окислению оценивалась с помощью отжигов на воздухе в муфельной печи SNOL 7.2/1200 при температуре 1000°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены характерные изображения поверхностей и поперечных изломов покрытий 1–3, осажденных на подложки из поликора. Видно, что все покрытия характеризуются плотной однородной структурой и отсутствием столбчатых зерен, обычно наблюдаемых в покрытиях MoSi₂ и Mo–Si–B [7, 14]. Отметим, что наличие столбчатой структуры, как правило, неблагоприятно влияет на механические и трибологические свойства покрытий, а также на их жаростойкость из-за интенсивной диффузии кислорода от поверхности вглубь материала по границам столбчатых зерен [15, 16]. Морфология изломов покрытий, нанесенных на различные виды подложек (Si, Al₂O₃), принципиально не отличалась. При увеличении содержания оксида лантана в сегментах наблюдалось снижение шероховатости получаемых покрытий: параметр Ra уменьшался с 14.4 до 7.5 нм (табл. 1). Аналогичные закономерности прослеживаются и при анализе РЭМ-изображений поверхности покрытий (рис. 1). Покрытия практически не содержат поверхностных дефектов и по этому показателю значительно превосходят известные покрытия на основе Mo–Si–B, полученные методами газотермического напыления и диффузионного насыщения [17, 18]. Согласно данным ОЭСТР, все основные элементы были распределены равномерно по толщине покрытий. На рис. 2а показан типичный элементный ОЭСТР-профиль для покрытия 3. Усредненные по глубине значения концентраций и толщин для покрытий, представлены в табл. 1. При повышении содержания La₂O₃ в распыляемых сегментах Mo–La₂O₃ с 5 до 40% привело к росту концентрации La с осажденных покрытиях с 2 до 4 ат. %, при этом концентрация Mo снижалась с 35 до 28 ат. %. Концентрации Hf и B значительно не изменялись. Толщина покрытий, согласно данным ОЭСТР, варьировалась в интервале 15–20 мкм. Скорость роста покрытий составляла 125–167 нм/мин. Изменения в показателях определялись с одной стороны кон-

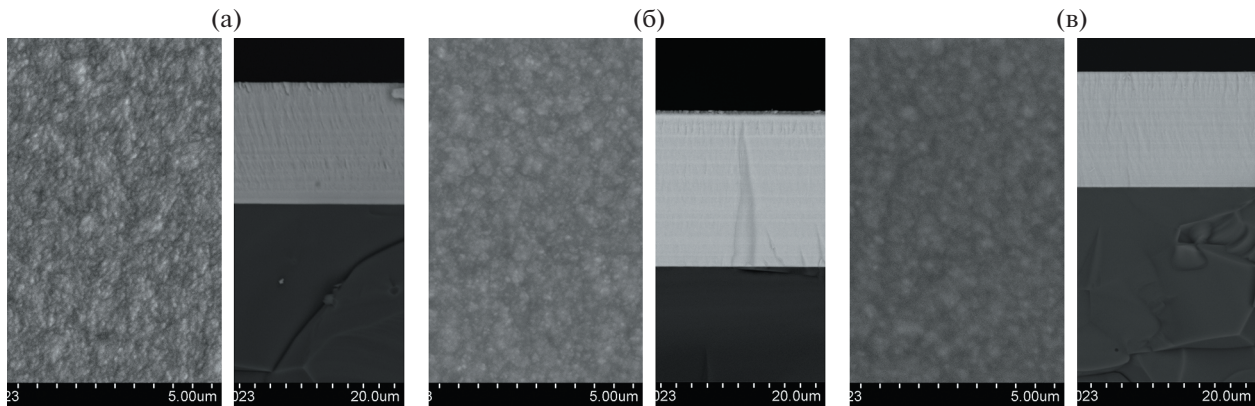


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхностей и поперечных изломов покрытий 1 (а), 2 (б), 3 (в).

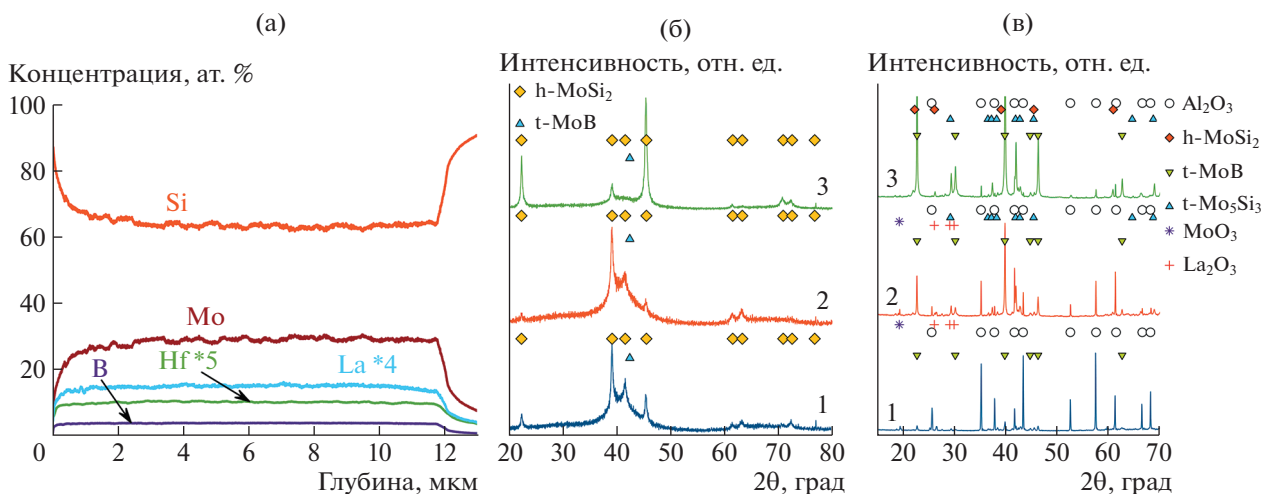


Рис. 2. Типичный ОЭСТР-профиль распределения элементов по толщине для покрытия № 3 (а) и дифрактограммы покрытий 1–3 до (б) и после (в) отжига при температуре 1000°C.

центрациями в распыляемых сегментах металлического компонента (Mo) и диэлектрика (La_2O_3), с другой стороны – их плотностью, связанной с количеством более пластичного компонента (Mo).

Рентгенограммы покрытий 1–3 в исходном состоянии представлены на рис. 2б. Для всех покрытий выявлялись основные пики h-MoSi_2 (карточка ICDD 80-4771) в положении $2\Theta = 22.3, 39.1, 41.5$ и 45.4° , соответствующие линия (100), (110), (111) и (200). В диапазоне $2\Theta = 37-47^\circ$ выявлялось аморфное гало, максимальное положение которого близко к положению самой интенсивной линии (111) тетрагональной фазы t-MoB (ICDD 51-0940). Стоит отметить, что текстуры для покрытий 1 и 2 не наблюдались, в то время как покрытие 3 было текстурировано в направлении [100]. Размер кристаллитов h-MoSi_2 , определенный по линии (100) для покрытий 1 и 2 составил 40 нм. Для покрытия 3 размер кристаллитов основной фазы составил 25 нм, что на 38% ниже данных, полученных для по-

крытий 1 и 2. Параметр решетки h-MoSi_2 $a = 0.460$ и $c = 657$ для покрытий 1–3, что близко к данным для порошкового эталона h-MoSi_2 . Отсутствие пиков от La-содержащих фаз может быть связано с его низкой концентрацией и, вероятно, растворением в решетке h-MoSi_2 или образованием аморфной фазы $\alpha\text{-(Mo, La)B}$.

Твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (W), а также стойкость к упругой деформации разрушения (H/E) и сопротивление пластической деформации (H^3/E^2), определенные для покрытий, осажденных на подложки из поликора, приведены в табл. 2. Покрытие 1, с минимальным содержанием лантана и не стехиометрическим составом ($\text{Si/Mo} = 1.6$) имело наименьшие значения твердости 14 ГПа и модуля упругости 195 ГПа, упругого восстановления 40%, параметров $H/E = 0.071$ и $H^3/E^2 = 0.072$ ГПа. Повышение концентрации La до 3 ат. % и соотноше-

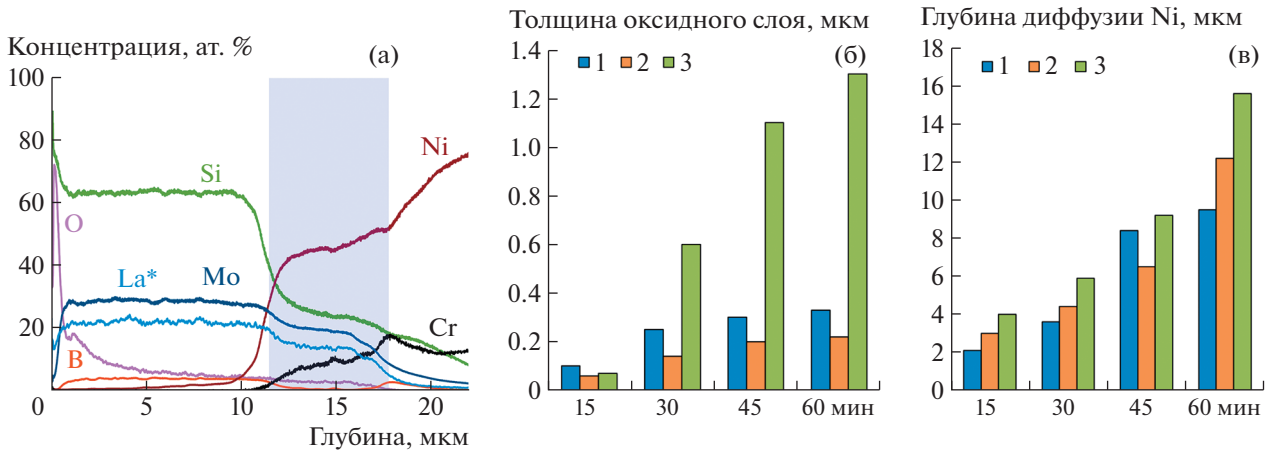


Рис. 3. Типичный ОЭСТР-профиль покрытия 3 после отжига в течение 45 мин (а). Толщина оксидного слоя (б) и глубина диффузии Ni в покрытие (в) в зависимости от длительности отжига при температуре 1000°C.

ния Si/Mo до 1.85 (покрытие 2) положительно сказывались на механических свойствах, особенно заметным было увеличение H на 36%, W на 15%, H/E на 27%, параметр H^3/E^2 возрастал более, чем в 2 раза (табл. 1). Покрытие 3 несколько уступало по твердости и упругому восстановлению составу 2. Более низкий уровень механических свойств полученных покрытий по сравнению с ранее изученными пленками Mo–Si–B, Mo–Hf–Si–B [8] может быть связан с повышенным содержанием молибдена и отклонением состава от стехиометрического. Кроме того, повышение концентрации кислорода в покрытиях при использовании сегментов, содержащих La_2O_3 , может оказывать негативное воздействие на прочностные свойства, как было показано в работах проф. S. Verpek [19, 20]. Вопрос требует дальнейшего изучения.

Рентгенограммы покрытий после неизотермического отжига при температуре 1000°C представлены на рис. 2в. Для всех покрытий наблюдались пики, соответствующие материалу подложки Al_2O_3 . Для покрытия 1 высокая интенсивность пиков подложки связана с частичным отслоением покрытия. Были обнаружены низкоинтенсивные пики от фаз $t-MoSi_2$ (ICDD 41-0612), $h-MoO_3$ (ICDD 65-0141) и $o-La_2O_3$ (ICDD 76-0572). Рефлексов от $h-MoSi_2$ отсутствовали. Для покрытий 2 и 3 выявлялись основные высокоинтенсивные пики в положениях $2\theta = 22.8, 30.2, 39.8$ и 46.4° , соответствующих плоскостям (002), (101), (110) и (112) фазы $t-MoSi_2$. Размеры кристаллитов данной фазы, определенный по формуле Шеррера по самой интенсивной линии (110), для покрытий 2 и 3 были близки и составили 60–65 нм. Также выявлялись низкоинтенсивные пики, свидетельствующие об образовании при нагреве покрытия фазы $t-Mo_3Si_3$ (ICDD 34-0371). Помимо вышеперечисленных пиков, для покрытия 2 наблюдалось

образование пиков от оксидных фаз MoO_3 и La_2O_3 , в то время как для покрытия 3 пиков от оксидных фаз обнаружено не было. Стоит отметить, что для покрытия 3 сохранялись пики, соответствующие гексагональной фазе $h-MoSi_2$, которая являлась основной структурной составляющей покрытия в исходном состоянии. Размер кристаллитов гексагональной фазы $h-MoSi_2$, определенный по линии (100), составил 30 нм, что близко к значениям для исходного покрытия. Наличие фазы нерекристаллизованной фазы $h-MoSi_2$ в отожженном покрытии свидетельствует о его высокой стойкости к окислению и термической стабильности.

Стойкость к окислению покрытий Mo–Hf–La–Si–B, осажденных на подложки из никелевого сплава, исследовалась с помощью ступенчатого отжига при температуре 1000°C и четырех изотермических выдержках длительностью 15 мин. По элементным профилям отожженных покрытий (рис. 3а) определялись: толщина оксидных слоев (рис. 3б) и глубина диффузии никеля (рис. 3в). После 15 мин выдержки толщина оксидного слоя (h) на основе SiO_x для покрытия 1 составила 0.1 мкм. На поверхности покрытий 2 и 3 образовывался оксидный слой Si–La–O толщиной 0.6 и 0.7 мкм соответственно. При времени выдержки 30 мин h увеличилась до 0.25 мкм для покрытия 1. Увеличение концентрации лантана с 2 до 3 ат. % привело к снижению h на 45%. Максимальная $h = 0.6$ мкм наблюдалась для покрытия 3. При выдержках 45–60 мин данная тенденция сохранялась: лучшей стойкостью к окислению характеризовалось покрытие 2. Заметное влияние на жаростойкость покрытий оказывает процесс диффузии материала подложки в покрытие [21, 22]. Глубина диффузии никеля возрастала с увеличением концентрации лантана (рис. 3в). Лучшими диффузионно-барьерными свойствами обладало покрытие 1.

Отметим, что параллельно происходящие процессы диффузии никеля и кислорода привели к ускоренному окислению покрытия 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью магнетронного распыления мишени MoHfSiB с сегментами Mo–La₂O₃ в среде Ag получены покрытия Mo–Hf–La–Si–B с содержанием лантана 2–4 ат. %. Все покрытия обладали плотной однородной структурой с отсутствием столбчатых зерен. Основу покрытий составляли кристаллиты гексагональной фазы h-MoSi₂ размером 20–40 нм, также было обнаружено присутствие в структуре аморфной фазы переменного состава. Легирование в оптимальных концентрациях (3 ат. % La) способствовало получению максимальных механических свойств покрытий: твердости 19 ГПа, упругого восстановления 46%, индекса пластичности 0.09 и сопротивление упругой деформации 0.155 ГПа. Жаростойкость покрытий повышалась при введении в их состав 3 ат. % La, что было обусловлено формированием плотной защитной поверхностной пленки диоксида кремния с включениями La₂O₃, препятствующей проникновению кислорода вглубь покрытий, а также обеспечением улучшенных диффузионно-барьерных свойств.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Bahr A. et al. // J. Alloy Comp. 2023. V. 931. P. 167532.
2. Taylor M. et al. // Oxid. Met. 2017. V. 87. P. 705–715.
3. Perepezko J.H. // Int. J. Refract. Metal Hard Mater. 2018. V. 71. P. 246–254.
4. Lemberg J.A. et al. // Adv. Mater. 2012. V. 24 (26). P. 3445–3480.
5. Terent'eva V.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2009. V. 3 (3). P. 391–396.
6. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al. // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2018. V. 59 (6). P. 698–708.
7. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al. // Corros. Sci. 2017. V. 123. P. 319–327.
8. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 442. P. 128141.
9. Majumdar S. et al. // Corros. Sci. 2014. V. 88. P. 360–371.
10. Guo-jun Z. et al. // Int. J. Refract. Hard. Met. 2012. V. 30. P. 6–11.
11. Wu Z. et al. // Corros. Sci. 2021. V. 192. P. 109762.
12. Wu Z. et al. // Prog. Nat. Sci. 2022. V. 32. P. 752–757.
13. Kiryukhantsev-Korneev F.V. // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2014. V. 55. P. 494–504.
14. Zhao J. et al. // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 4239.
15. Musil J. et al. // Solid State Phenom. 2007. V. 127. P. 31.
16. Kiryukhantsev-Korneev P.V. et al. // Tribol. Lett. 2016. V. 63 (3). P. 1.
17. Terry C. et al. // Intermetallics. 2004. V. 12. P. 1335–1344.
18. Zhang Y-L. et al. // Corros. Sci. 2013. V. 72. P. 150–155.
19. Veprek S. et al. // Thin Solid Films. 2005. V. 476. P. 1–29.
20. Fischer-Cripps A.C. et al. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 5645–5654.
21. Leng W. et al. // Corros. Sci. 2020. V. 167. P. 108494.
22. Vialas N. et al. // Oxid. Met. 2006. V. 66. P. 155–189.

Structure, Mechanical Properties, and Oxidation Resistance of Mo–Hf–La–Si–B Coatings

Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev^{1, *}, A. D. Sytchenko¹, F. I. Chudarin¹, and E. A. Levashov¹

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

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

Received May 29, 2023; revised June 6, 2023; accepted June 13, 2023

Abstract—Comprehensive studies of nanocomposite coatings in the Mo–Hf–La–Si–B system with different lanthanum content have been carried out. Coatings were obtained by magnetron sputtering of mosaic targets containing Mo–xLa₂O₃ segments (x = 5, 20, 40%). It is shown that the most effective in terms of increasing hardness, elastic recovery, plasticity index, resistance to elastic deformation, and heat resistance of coatings is the introduction of 3 at % La into their composition.

Keywords: magnetron sputtering, coatings, Mo–Si–B, rare earth metals, mechanical properties, heat resistance