ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА И ИНЖИНИРИНГ, 2025, том 16, № 1, с. 38–42

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.793.18:620.22-419.8-492

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕГМЕНТОВ LaB_6 ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ МИШЕНИ $MoSi_2$–MoB–ZrB_2

© 2025 г. Ф. И. Чударин[a], А. Д. Чертова[a, *], Е. А. Левашов[a], Ф. В. Кирюханцев-Корнеев[a]

[a] *Университет науки и технологий МИСИС, Москва, 119049 Россия*

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

Поступила в редакцию 22.04.2024 г.
После доработки 23.07.2024 г.
Принята к публикации 30.07.2024 г.

Отработана технология легирования жаростойких покрытий Mo–Zr–Si–B лантаном за счет использования при магнетронном распылении мишени 95% (90% $MoSi_2$ + 10% MoB) + 5% ZrB_2 с сегментами LaB_6. Определено изменение ВАХ при использовании дополнительных сегментов. Обнаружено, что применение LaB_6 приводит к снижению напряжения зажигания тлеющего разряда. Методом магнетронного распыления получены покрытия Mo–Zr–Si–B и Mo–La–Zr–Si–B с равномерным распределением элементов по толщине, низкой шероховатостью и малодефектной структурой. Использование сегментов LaB_6 способствует аморфизации покрытий, а также приводит к повышению их жаростойкости при нагреве на воздухе до 1500°C.

Ключевые слова: магнетронное распыление, покрытия, $MoSi_2$, MoB, ZrB_2, LaB_6, жаростойкость

DOI: 10.56304/S2079562924060101

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для производства ответственных изделий, узлов и агрегатов, работающих при температурах 1300–1500°C, активно используется дисилицид молибдена, $MoSi_2$ [1]. Повышение срока службы и рабочих характеристик может быть достигнуто за счет легирования бором, которое за счет изменения вязкости поверхностного слоя Si:O и более выраженного эффекта самозалечивания позволяет повысить жаростойкость до 1600°C [2]. Добавление Zr позволяет в два раза снизить убыль массы в ходе отжигов длительностью 30 мин при 1300–1500°C [3], в то время как введение La позволяет уменьшить количество пор и повысить вязкость оксидных слоев [4].

С целью экономии дорогостоящих легирующих добавок редкоземельных металлов (РЗМ) рационально применять жаростойкие покрытия, вводя РЗМ только в поверхностный слой изделия. Закономерности повышения жаростойкости покрытий при легировании имеют такой же характер, как и у объемной керамики: покрытия на основе $MoSi_2$, выдерживают температуры до 1500°C [5], а введение бора при нагреве снижает склонность к растрескиванию слоя Si:O и повышает жаростойкость [6, 7]. Защитный поверхностный слой Si:B:O покрытий Mo–Zr–Si–B при температуре 1500°C более эффективен за счет включений ZrO_2, а его толщина составляет 4 мкм против 12 мкм для покрытия Mo–Si–B [8]. Покрытия Mo–Hf–Si–B, легированные La, обладают более высокими диффузионно-барьерными свойствами за счет образования оксида La_2O_3 [9]. Закономерным развитием направления легирования покрытий на основе $MoSi_2$, полученных методом магнетронного напыления [5–9], является создание покрытий в системе Mo–La–Zr–Si–B.

Целью работы являлось изготовление и использование сегментов LaB_6 при распылении мозаичной мишени 95% (90% $MoSi_2$ + 10% MoB) + 5% ZrB_2 + LaB_6, получение методом магнетронного напыления и комплексное исследование структуры и свойств жаростойких покрытий Mo–Zr–Si–B и Mo–La–Zr–Si–B.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изготовления сегментов применялся порошок соединения LaB_6 ТУ 6-09-03-8-75 (микроструктура и рентгенограмма представлены на рис. 1а, 1б. Прессование проводилось на ручном гидравлическом прессе П-50 в стальной пресс-форме ∅10 мм при давлении 800 МПа, спекание проходило в плазме тлеющего разряда мощностью 1 кВт в среде Ar при давлении 0.2 Па. Температура сегментов достигала ~700°C. Процесс длился 1 ч. После спекания прочность сегментов возросла настолько, что стало возможно их переме-

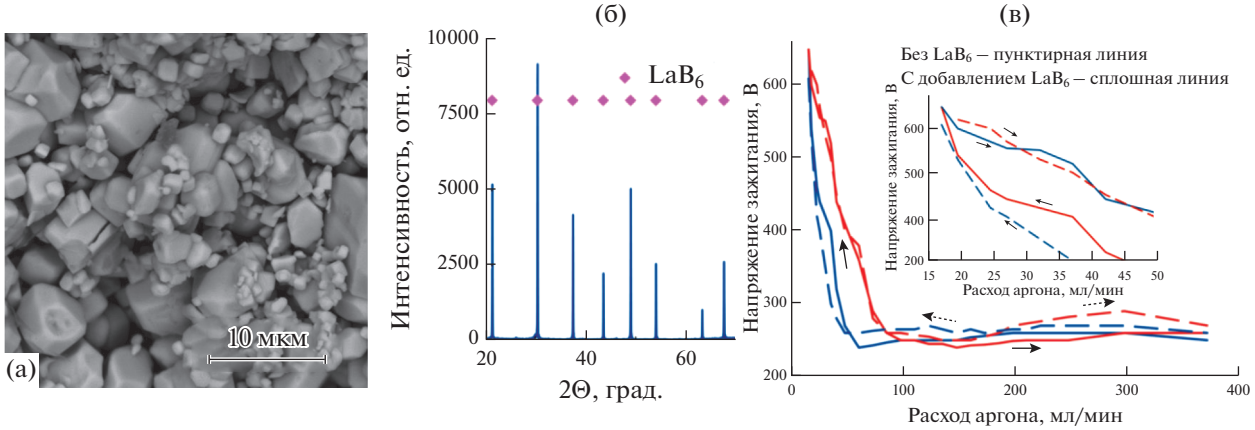

Рис. 1. РЭМ-изображение излома сегмента LaB_6 (а), рентгенограмма сегмента LaB_6 (б), напряжения зажигания тлеющего разряда для мишени с установленными на нее сегментами и без (в).

щение, хранение и установка на мишень без опасности их разрушения.

Зависимости напряжения зажигания электрического газового разряда (U_b) от расхода аргона для исходных и La-содержащих мишеней определялись при прямом и обратном ходе, с предварительной тренировкой катодов (с целью удаления естественного оксида с поверхности). Значения напряжения зажигания фиксировались в момент, когда значения тока на дисплее блока питания возрастали до уровня 0.1 А. При этом скорость увеличения разности потенциалов на элементах установки не превышала 100 В/мин.

Осаждение покрытий осуществлялось в установке на базе УВН-2М [8] с использованием блока питания Pinnacle+ 5 × 5 производства Advanced Energy (США). Мощность поддерживалась на уровне 1 кВт. В качестве рабочего газа применялся Ar (99.9995%) при расходе 25 мл/мин. В качестве катода использовалась мишень состава 95% (90% $MoSi_2$ + 10% MoB) + 5% ZrB_2, полученная комбинацией методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и горячего прессования [10]. Подготовка подложек включала в себя ультразвуковую очистку в изопропаноле на установке УЗДН-2Т и травление ионами Ar+ в вакуумной камере непосредственно перед нанесением покрытий. Время осаждения покрытий составляло 40 мин. Покрытия наносились на поликристаллический оксид алюминия марки ВК-100-1. Исследование состава и структуры покрытий проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе S-3400 Hitachi, оснащенном 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 [11]. Фазовый состав оценивался с использованием рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D2 Phaser (Bruker). Стойкость покрытий к окислению оценивалась с помощью отжигов длительностью 10 мин (Mo–Zr–Si–B) и 1 ч (Mo–La–Zr–Si–B) при температуре 1500°C на воздухе в муфельной печи марки ТК.15.1800.ДМ.1Ф производства ООО “Термокерамика”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На РЭМ-изображении микроструктуры сегмента LaB_6 выявляются зерна размером 1–10 мкм (рис. 1а). РФА сегментов (рис. 1б) не выявил образования других соединений, кроме кубического гексаборида лантана c-LaB_6 (ICDD 73-1669).

На рис. 1в изображены кривые напряжения зажигания тлеющего разряда мишени 95% (90% $MoSi_2$ + 10% MoB) + 5% ZrB_2 с сегментами LaB_6 и без в зависимости от расхода аргона. В ходе эксперимента расход рабочего газа дискретно увеличивался: с шагом 2.5 мл/мин от 0 до 25 мл/мин, с шагом 5 мл/мин в диапазоне расходов от 25 до 50 мл/мин, с шагом 12.5 мл/мин с 50 до 100 мл/мин и далее с шагом 50 мл/мин. Затем расход рабочего газа снижался (обратный ход), и напряжение зажигания тлеющего разряда измерялось при тех же значениях расхода. Проводилась предварительная тренировка мишени с целью удаления естественного оксида с поверхности мишени. Максимальное напряжение, поддерживаемое блоком питания, составляло 650 В. Для исходной мишени разряд зажегся при расходе газа 20 мл/мин (как при увеличении, так и при снижении расхода) и напряжении 620 В. При обратном проходе напряжение зажигания разряда составило 530 В. Установка сегментов LaB_6 привела к снижению минимального расхода рабочего газа, при котором возможен пробой, до 17.5 мл/мин. Минимальное U_b

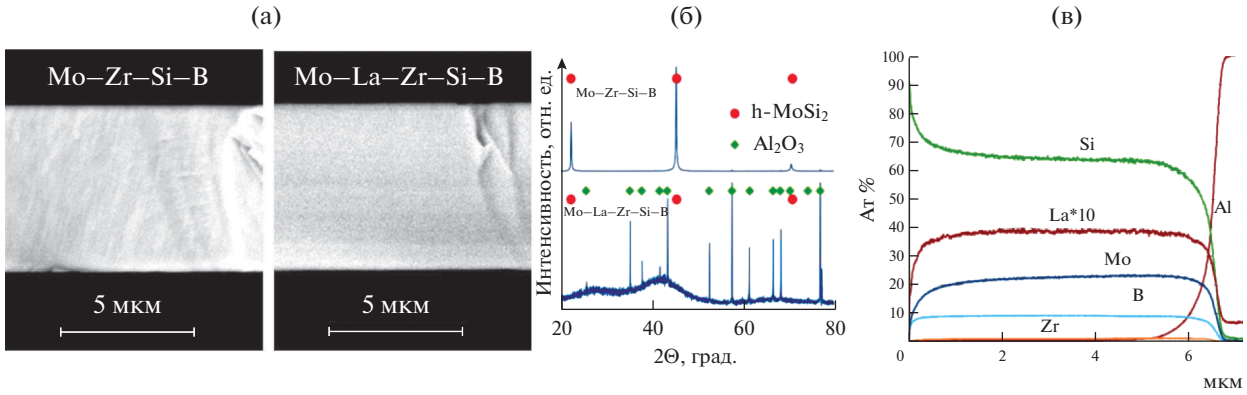

Рис. 2. РЭМ-изображения поперечных изломов (а), рентгенограммы (б) покрытий в исходном состоянии, типичный ОЭСТР-профиль распределения элементов по толщине для покрытия Mo–La–Zr–Si–B (в).

для мишени с сегментами и без составило 240 В. Также в обоих случаях при прямом ходе минимум был достигнут при расходе аргона 100 мл/мин, а при обратном ходе – 50–60 мл/мин. Установившееся значение U_b при подачах аргона более 100 мл/мин составило 240–260 В. Высокие эмиссионные свойства гексаборида лантана [12] позволили снизить на 12% расход газа, необходимый для достижения пробоя при минимальном U_b, а также на ~10% снизить минимальное значение U_b.

Результаты исследования покрытий методами РЭМ, РФА и ОЭСТР, представлены на рис. 2а. Толщины и скорости роста для обоих покрытий были одинаковы и составили 6.6 мкм и 150 нм/мин.

Согласно РЭМ-изображениям поперечных изломов, покрытия Mo–Zr–Si-B и Mo–La–Zr–Si–B обладают плотной малодефектной структурой (рис. 2а). Выраженные столбчатые зерна, характерные для двухкомпонентых силицидных покрытий, таких как, $ZrSi_2$, $MoSi_2$, $TaSi_2$, получаемых ионно-плазменными методами [13, 14], не выявлялись.

Рентгенограммы покрытий представлены на рис. 2б. Для покрытия Mo–Zr–Si–B наблюдались пики от линий (100), (200), (300) гексагональной фазы h-$MoSi_2$ в положениях 2Θ = 22.4°, 45.4°, 70.6°, обнаруживалась текстура в направлении [100]. Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера по пику (200), составил 35 нм. В случае покрытия Mo–La–Zr–Si–B наблюдались пики, соответствующие материалу подложки, ромбоэдрической фазе r-Al_2O_3 (ICDD 10-0173), и аморфные гало в положениях 2Θ = 22–33°, 35–50°, 60–75°. Максимальное значение интенсивности данного гало близко к положению h-$MoSi_2$ 2Θ = 45.3°. Формирование рентгеноаморфной структуры покрытия может быть связано с введением La, искажающим решетку, а также повышением концентрации бора, обладающего выраженным аморфизирующим эффектом.

По данным ОЭСТР все элементы были равномерно распределены по толщине покрытий (рис. 2в). Покрытия имели следующий состав, ат. %: 25 Mo, 2 Zr, 70 Si, 3 B (Mo–Zr–Si–B) и 21 Mo, 5 La, 1 Zr, 65 Si, 8 B (Mo–La–Zr–Si–B). Снижение концентраций молибдена и кремния при получении покрытий с использованием сегментов LaB_6 связано с введением лантана и добавлением бора.

На рис. 3 представлены РЭМ-изображения, ЭДС-карты и рентгенограммы покрытий, снятые после отжигов при 1500°C. Определены толщины слоев покрытий: в случае Mo–Zr–Si–B после выдержки 10 мин при 1500°C толщина оксида составляет 3 мкм, а неокисленного слоя – 7.6 мкм. Для покрытия Mo–La–Zr–Si–B, после выдержки 60 мин при 1500°C толщина оксида также 3 мкм, в то время как толщина неокисленного слоя составляет 7.1 мкм. Согласно данным ЭДС-картирования у покрытия Mo–Zr–Si–B верхний слой преимущественно состоит из Si:B:O с единичными включениями кристаллитов фазы ZrO_2, а нижний, неокисленный слой представляет собой $MoSi_2$ с растворенным в нем Zr. В области, прилегающей к подложке, обнаруживается слой Si:B:O, формирование которого происходит из-за диффузии атомов кислорода через границу “покрытие–подложка”. В случае покрытия Mo–La–Zr–Si–B после выдержки длительностью 1 ч при 1500°C наблюдалась следующая структура: верхний слой Si:B:O толщиной ~3 мкм содержит скопления зерен у поверхности, состав которых методом ЭДС определить сложно из-за их малого размера; ниже находится бескислородный слой $MoSi_2$ толщиной ~7 мкм.

На рентгенограммах обоих покрытий после отжига при 1500°C выявились пики h-$MoSi_2$ (ICDD 84-0499). В случае покрытия Mo–Zr–Si–

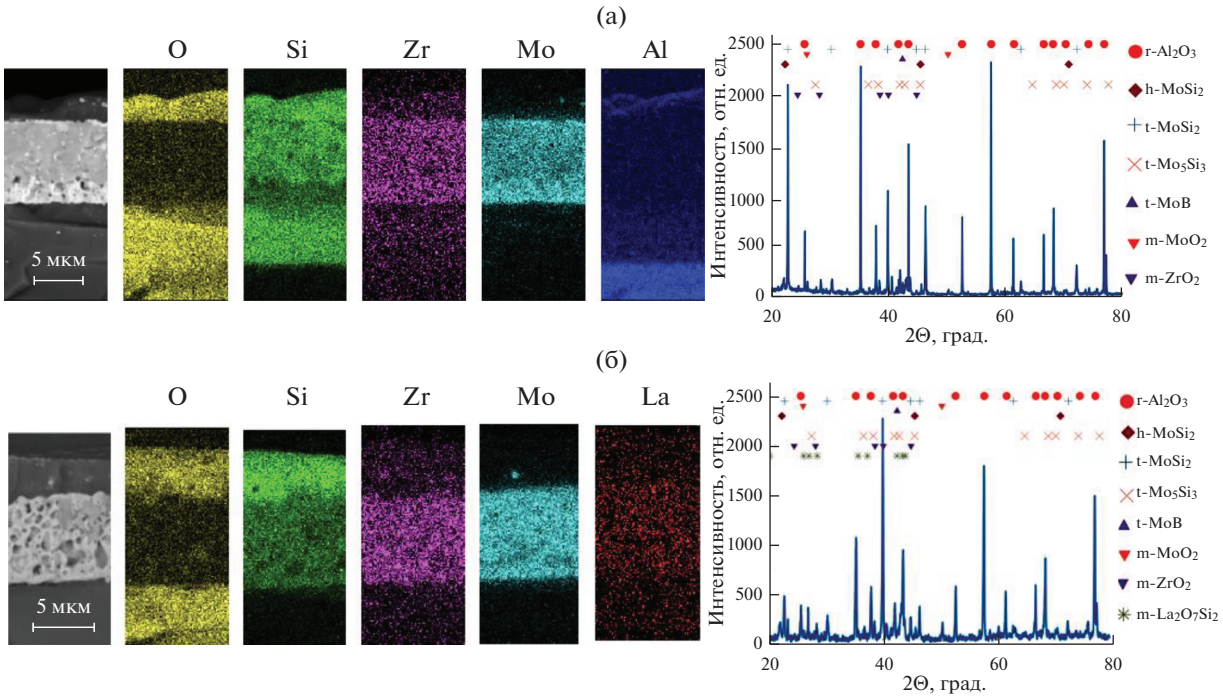

Рис. 3. РЭМ-изображения и ЭДС-карты поперечных изломов, рентгенограммы покрытий Mo–Zr–Si–B (а) и Mo–La–Zr–Si–B (б) после отжига при 1500°C.

В наблюдаются пики тетрагональной фазы t-$MoSi_2$ (ICDD 81-0164) с текстурой в направлении (002). Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера по пику (002) фазы t-$MoSi_2$, составил 72 нм. Также обнаружены пики молибденсодержащих фаз t-Mo_5Si_3 (ICDD 34-0371) и t-MoB (ICDD 65-2753) и оксидных фаз с моноклинной кристаллической решеткой m-MoO_2 (ICDD 86-0135) и m-ZrO_2 (ICDD 88-2390). Для покрытия Mo–La–Zr–Si–B, кристаллизовавшегося в процессе отжига, выявлялись пики, соответствующие отражению от плоскостей фазы t-$MoSi_2$. Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера по пику (002) фазы t-$MoSi_2$ составил 42 нм. Пики фаз t-Mo_5Si_3 и t-MoB были в 1.5 раза интенсивнее, чем у покрытия Mo–Zr–Si–B. Интенсивность отражений от плоскостей фазы m-MoO_3 также была выше в 2 раза. Наблюдались низкоинтенсивные пики, соответствующие m-ZrO_2 (ICDD 86-0135) и m-$La_2O_7Si_2$ (ICDD 82-0729). Для фазы m-$La_2O_7Si_2$ был рассчитан размер кристаллитов, который составил 49 нм. Таким образом, согласно РФА покрытие Mo–La–Zr–Si–B демонстрирует более высокую термическую стабильность (меньший размер кристаллитов t-$MoSi_2$), чем Mo–Zr–Si–B; атомы лантана при нагреве участвуют в формировании фазы m-$La_2O_7Si_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты показали, что применение сегментов LaB_6 при распылении мишени 95% (90% $MoSi_2$ + + 10% MoB) + 5% ZrB_2 за счет повышенных эмиссионных свойств привело к снижению минимального расхода рабочего газа, при котором возможен пробой, на 12%. Установлено, что покрытия Mo–La–Zr–Si–B в исходном состоянии содержат 5 ат. % лантана и обладают аморфной структурой. Обнаружено, что после отжигов на воздухе при 1500°C толщина сохранившегося неокисленного слоя ($MoSi_2$) у покрытия Mo–La–Zr–Si–B, после выдержки 1 ч соответствует толщине неокисленного слоя Mo–Zr–Si–B после выдержки 10 мин. Покрытие Mo–La–Zr–Si–B демонстрирует более высокие термическую стабильность (меньший размер кристаллитов t-$MoSi_2$), и жаростойкость, чем Mo–Zr–Si–B. Повышение жаростойкости может быть связано с формированием поверхностной пленки на основе Si:B:O, содержащей кристаллиты фазы m-$La_2O_7Si_2$, размером ~50 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-49-00141).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Mitra R.* // Int. Mater. Rev. 2006. V. 51. P. 13–64.
2. *Schneibel J. H. et al.* // Metall. Mater. Trans. A. 2005. V. 36. P. 525–531.
3. *Burk S. et al.* // Oxid. Met. 2009. V. 73. P. 163–181.
4. *Majumdar S. et al.* // Oxid. Met. 2013. V. 80. P. 219–230.
5. *Bahr A. et al.* // J. Alloy Comp. 2023. V. 931. P. 167532.
6. *Taylor M. et al.* // Oxid. Met. 2017. V. 87. P. 705–715.
7. *Perepezko J.H.* // Int. J. Refract. Metal Hard Mater. 2018. V. 71. P. 246–254.
8. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 442. P. 128141.
9. *Кирюханцев-Корнеев Ф.В. и др.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2024. V. 15 (1). P. 9–13 [*Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al.* // Phys. At. Nucl. 2022. V. 86 (9). P. 1993–1997].
10. *Pogozhev Y.S. et al.* // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2022. V. 63. P. 649–658.
11. *Kiryukhantsev-Korneev F.V.* // Russ. J. Non-Ferrous Met. 2014. V. 55. P. 494–504.
12. *Berger M.-H. et al.* // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 5537–5543.
13. *Bahr A. et al.* // J. Alloys Compd. 2023. V. 931. P. 167532.
14. *Liu J. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2019. V. 14. P. 154.

Use of LaB_6 Segments in Magnetron Sputtering of a $MoSi_2$–MoB–ZrB_2 Heterophase Target

F. I. Chudarin[1], A. D. Chertova[1,] *, E. A. Levashov[1], and Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev[1]

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

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

Received April 22, 2024; revised July 23, 2024; accepted July 30, 2024

Abstract—The technology of lanthanum doping of oxidation-resistant Mo–Zr–Si–B coatings has been developed by using a 95%(90%$MoSi_2$ + 10%MoB) + 5%ZrB_2 target with LaB_6 segments for magnetron sputtering. A change in the current–voltage characteristic has been determined when using additional segments. It has been found that the use of LaB_6 leads to a decrease in the breakdown voltage of the glow discharge. Mo–Zr–Si–B and Mo–La–Zr–Si–B coatings with a uniform distribution of elements through the thickness, low roughness, and a low-defect structure have been obtained by magnetron sputtering. The use of LaB6 segments during sputtering leads to amorphization of coatings and increased oxidation resistance under annealing in air at 1500°C.

Keywords: magnetron sputtering, coatings, $MoSi_2$, MoB, ZrB_2, LaB_6, heat resistance