

Исследование структуры и свойств покрытий Mo-(Y)-Zr-Si-B, полученных методом магнетронного распыления

*А.Д. Сытченко, Р.А. Вахрушев, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва, Россия

**kiruhancev-korneev@yandex.ru*

Аннотация. В работе проведено исследование влияния добавки Y на структуру и свойства покрытий Mo-Zr-Si-B, полученных магнетронным распылением мозаичной мишени ((90%MoSi₂ + 10%MoB) + 5%ZrB₂)/Y. Установлено, что легирование иттрием приводит к снижению скорости роста в 1.2–1.7 раза. Размер кристаллитов h-MoSi₂ уменьшался в 1.5–7.5 раза с увеличением концентрации Y от 0 до 4.8 ат.%. Максимальной твердостью 23 ГПа обладали базовое покрытие и покрытие, полученное с использованием 1 сегмента Y. Использование 2 и 3-х сегментов иттрия привело снижению H на 9–14%. Введение иттрия положительно влияло на жаростойкость покрытий при температуре 1000°C.

Ключевые слова: магнетронное распыление, покрытия, Mo-Zr-Si-B, сегменты Y, сегментная мишень, абразивная стойкость, жаростойкость.

1. Введение

Развитие современной промышленности напрямую связано с разработкой новых материалов с улучшенными характеристиками. Перспективным материалом является дисилицид молибдена, обладающий выдающимися характеристиками, такими как высокая температура плавления (2020°C), умеренная плотность (6.24 г/см³), твердость 12–14 ГПа, высокая жаростойкость и термическая стабильность [1–6]. Сплавы на основе дисилицида молибдена обладают ограниченными вязкостью разрушения и сопротивлением ползучести [7, 8]. Дополнительное легирование MoSi₂ бором способствует увеличению рабочей температуры с 1100 до 1400 °C за счёт образования на поверхности плотного боросиликатного слоя с пониженной вязкостью, герметизирующего дефекты и препятствующего проникновению кислорода вглубь материала [9].

Улучшить свойства Mo-Si-B можно путем легирования редкоземельными металлами и их соединениями. Как показывает опыт авторов [10, 11] легирование MoSi₂ La 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 [12] сплав на основе MoSi₂, легированный Lu, показывает хорошую стойкость к окислению при температуре 1500 °C в течение 128 часов, благодаря высокой температуре плавления лутеция и кристаллизации зернограничной фазы. Введение Y в объёмные материалы на основе MoSi₂ улучшает стойкость к окислению при температуре 900 °C за счет образования на поверхности оксидного слоя SiO₂, содержащего дисперсные частицы Y₂O₃, способного в течение достаточно длительного времени выступать в качестве диффузионного барьера [13]. Добавка Y в MoSi₂ также способствует росту прочности на сжатие на 42% и предела прочности при изгибе на 34% [10].

Параллельно с разработкой объёмных материалов ведутся исследования, связанные с созданием покрытий на основе Mo-Si-B [14, 15]. Покрытия Mo-Si-B с высоким содержанием кремния, полученные методом магнетронного распыления, характеризуются высокой жаростойкостью до 1700 °C в условиях кратковременного нагрева [15]. Большой интерес представляет введение редкоземельных металлов и их соединений в состав покрытий Mo-Si-B с целью улучшения их эксплуатационных характеристик. Легирование покрытия на основе MoSi₂ с разной концентрацией Y₂O₃ было изучено в работе [16]. Образец, полученный при оптимальной концентрации 20 ат.% Y₂O₃, демонстрирует высокие плотность и адгезионную прочность, а так же стойкость к окислению при температуре 1700 °C. Введение Y₂O₃ привело

к модификации структуры и росту стабильности связей Si-O. Добавка металлического Y также способствует росту жаростойкости покрытий Mo-Si-B за счет образования оксида иттрия Y_2O_3 в боросиликатном слое, который увеличивает вязкость и предотвращает испарение MoO_3 через дефекты оксидного слоя [13].

Целью работы являлось исследование влияния добавки Y на структуру и свойства покрытий Mo-Si-B, полученных магнетронным распылением мозаичной мишени $((90\%MoSi_2 + 10\%MoB) + 5\%ZrB_2)/Y$.

2. Материалы и методы

Покрытия Mo-(Zr)-Si-B были получены магнетронным распылением мишени $(90\%MoSi_2 + 10\%MoB) + 5\%ZrB_2$, изготовленной методом горячего прессования. Для получения покрытий Mo-Zr-Y-Si-B сегменты Y в количестве 1, 2 и 3-х штук помещались на поверхность мишени в зоне эрозии. Площадь поверхности мишени, занятая 1, 2 и 3 сегментами, составляла ~2.5, 5, 7.5 см² соответственно. Осаждение проводилось на установке УВН-2М в среде Ar (99.9995%) при общем давлении ~0.1 Па. Ток, напряжение и мощность составляли 2А, 500 В и 1 кВт. Покрытия наносились на подложки из монокристаллического кремния КЭФ-4.5-100 и титана ВТ-1-0, которые предварительно подвергались ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте в течение 5 мин. Для удаления оксидов с поверхности подложек перед осаждением проводилась ионная очистка (Ar+) в течение 15 минут. Время осаждения покрытий составляло 13 мин.

Профили распределения элементов по толщине покрытия регистрировались методом оптико-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 Horiba JY. Морфологию покрытия исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi S3400 при ускоряющем напряжении 15 кВ. Карты распределения элементов были получены методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на спектрометре Noran 7 (Thermo Scientific). Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий проводили на дифрактометре D2 Phaser (Bruker) при Cu K α излучении (λ Cu K α = 0.154 нм). Механические свойства покрытий измеряли на нанотвердомере (CSM Instruments) с помощью наконечника Берковича при нагрузке 4 мН. Твердость (H), модуль Юнга (E) и упругое восстановление (W) рассчитывали на основе не менее 9 измерений. Стойкость покрытий к абразивному воздействию оценивалась с помощью Calowear-тестера по схеме «шарик-шлиф» с использованием шарика из стали ШХ-15 диаметром 27 мм. В качестве абразивного материала применялась алмазная суспензия фракции 1 мкм. Скорость вращения шарика составляла 13 об/мин, сила нагрузки – 1 Н. Для исследования следов износа покрытий использовался стереоскопический микроскоп МБС-9.

3. Результаты и их обсуждение

Согласно данным ОЭСТР (Рис.1), все элементы в покрытиях были распределены равномерно. Усредненные по глубине концентрации элементов приведены в Таблице 1.

Для покрытия 0Y и 1Y наблюдалось отклонение от стехиометрического состава, соотношение Mo:Si = 0.33 и 0.43 соответственно. Для покрытий 2Y и 3Y соотношение было близко к 0.5. Отметим, что концентрация иттрия возрастала с 0 до 4.8 ат% при увеличении количества сегментов. Толщины и скорости роста покрытий представлены в Таблице 1. Скорость роста базового покрытия составила 215 нм/мин. Скорость роста покрытий снижалась с увеличением концентрации иттрия, что может быть связано с разницей в коэффициентах распыления элементов мишени. Использование 1, 2 и 3 сегментов иттрия при осаждении покрытия снизило скорость роста до 169, 154 и 123 нм/мин соответственно.

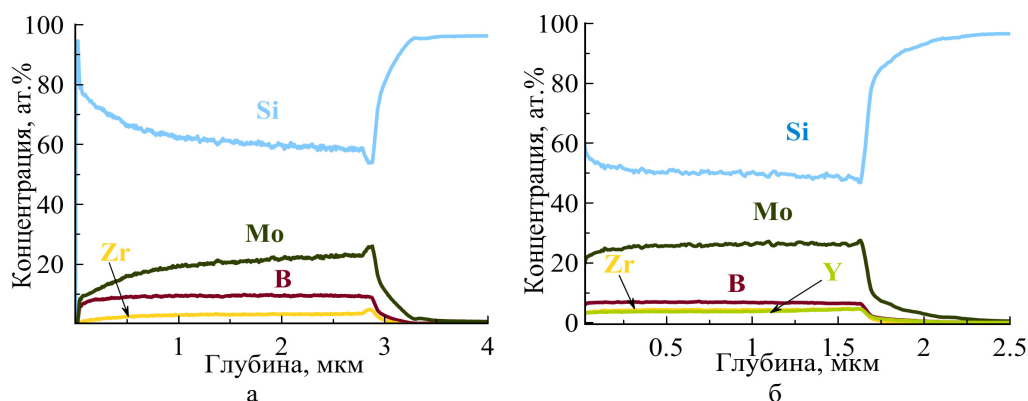


Рис.1. Элементные профили покрытий 0Y(а), 3Y(б).

Таблица 1. Элементный состав, толщина и скорость роста покрытий

Название образца	Количество сегментов Y	Химический состав покрытий, ат. %					Толщина, мкм	Скорость роста, нм/мин
		Mo	Si	B	Zr	Y		
0Y	0	22	65	10	3.0	0	2.8	215
1Y	1	25	57.5	9.4	5.5	2.6	2.2	169
2Y	2	27	55.5	9	5.3	3.2	2	154
3Y	3	28	53	8.2	6	4.8	1.6	123

Согласно СЭМ-изображениям поперечных изломов (Рис.2а), покрытия Mo-(Y)-Zr-Si-B характеризовались плотной, однородной структурой. На рентгенограммах всех покрытий (Рис.2б) выявлялись пики от подложки Ti (карточка ICDD 44–1294). Пики в положениях $2\theta = 22.7^\circ, 38.5^\circ, 40.2^\circ, 45.7^\circ$ и 53.0° соответствовали гексагональной фазе h-MoSi₂ (ICDD 46–1212). Наблюдалась текстура (100). Для покрытий 0Y и 1Y размер кристаллитов фазы h-MoSi₂, определенный по формуле Дебая-Шеррера по линии (100), составили ~30 нм. Использование 2 и 3 сегментов Y привело к снижению размера кристаллитов до 17 нм и 4 нм соответственно. Значения параметра решетки *a* для покрытий 0Y и 1Y составили 0.457 нм. Сниженные значения параметра решетки *a* по сравнению с значениям для порошкового стандарта h-MoSi₂ (*a* = 0.4622 нм) могут быть связаны с нестехиометрическим составом покрытий 0Y и 1Y. Покрытия 2Y и 3Y показали *a* = 0.463 нм.

Покрытие 0Y продемонстрировало самые высокие значения твердости *H* = 23 ГПа и модуля упругости *E* = 280 ГПа. Аналогичные значения твердости и модуля упругости показал образец с минимальной концентрацией иттрия. Увеличение количества сегментов до 2-х привело к падению *H* на 14%, *E* на 10%. Введение 3-х сегментов Y снизило твердость и модуль упругости на 9% по сравнению с базовым покрытием.

При визуальной оценке кратеров износа после абразивных испытаний для всех покрытий отслоений не наблюдались, но были заметны царапины от частиц абразивного материала. Зависимость объема износа покрытий от времени абразивного воздействия представлены на Рис.3.

На диаграмме можно наблюдать, что все значения при временном промежутке 10–30 с варьировались в диапазоне 576–782 мкм. При максимальном времени значения объема износа для покрытия 0Y и 1Y составили 760 и 742 мкм, а для образцов 2Y и 3Y – 782 и 759 мкм соответственно. Из этого можно сделать вывод, что объем износа для всех образцов находился в пределах погрешности и добавка иттрия не влияла на абразивную стойкость.

На Рис.4 представлены элементные профили покрытий после отжига при 1000 °С.

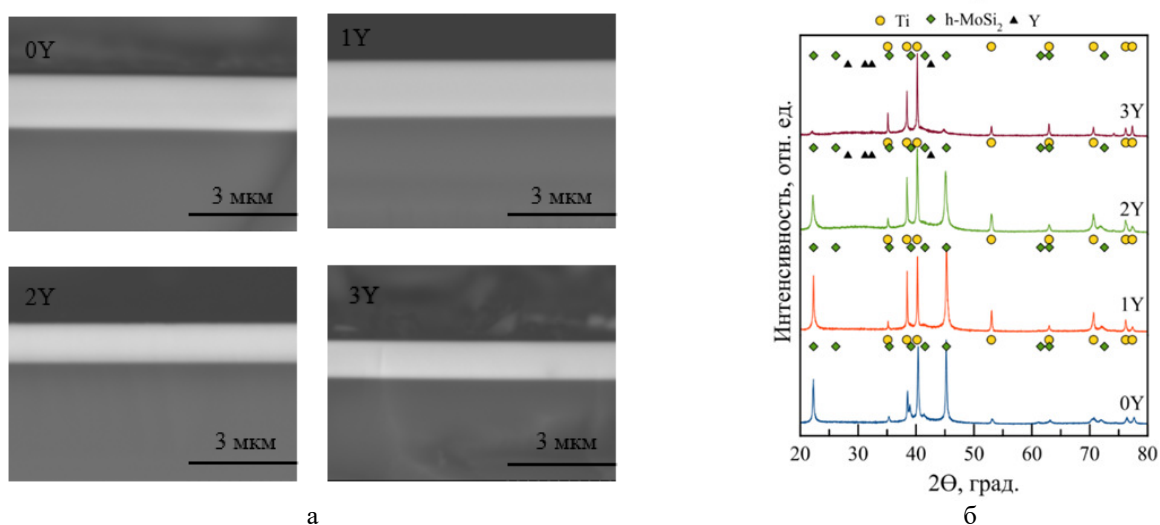


Рис.2. СЭМ изображения поперечных изломов (а) и рентгенограммы покрытий (б).

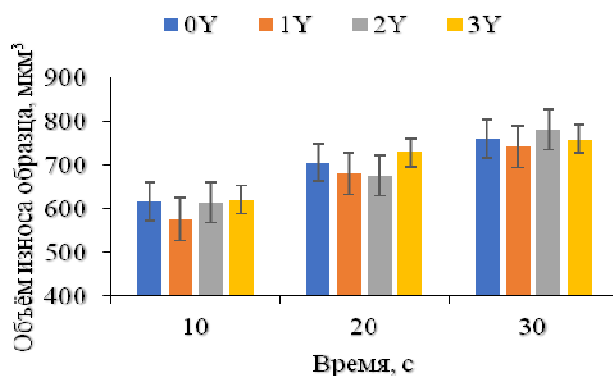


Рис.3. Зависимость объёма износа покрытий от времени абразивного воздействия.

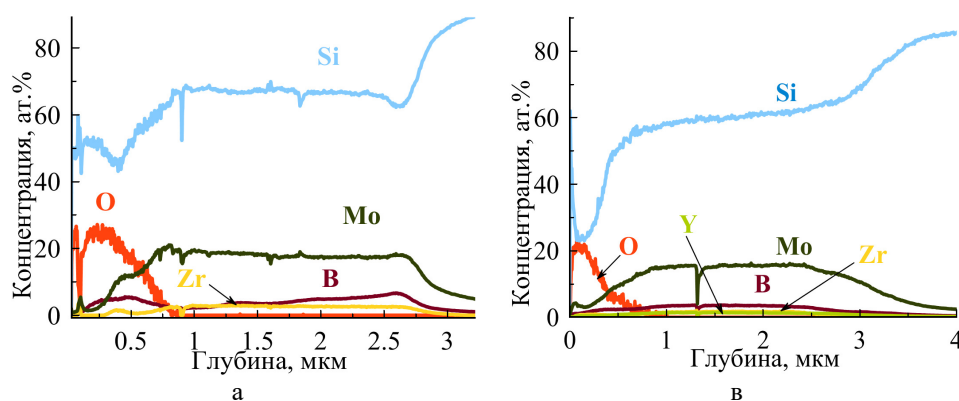


Рис.4. Элементные профили покрытий 0Y(а), 2Y(б), после отжига при 1000 °С.

Из профилей видно, что глубина проникновения О (h) в базовом покрытии 0Y составляла 0.8 мкм. При введении 1 сегмента иттрия h снизилась до 0.6 мкм. Глубина проникновения О для покрытия 2Y также составила 0.7 мкм. Покрытие 3Y отслоилось в процессе отжига. Образцы легированные Y характеризовались лучшей жаростойкостью, что можно объяснить образованием оксидного слоя $\text{SiO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$.

4. Заключение

Покрытия Mo-(Zr)-Si-B были получены методом магнетронного распыления мозаичной мишени (90%MoSi₂ + 10%MoB) + 5%ZrB₂. Покрытия были изучены с точки зрения их состава, структуры, механических свойств и жаростойкости. Результаты показали, что структура всех образцов была плотной и однородной. Скорость роста покрытий снижалась в ~2 раза с увеличением количества сегментов Y. Размер кристаллитов снижался с 30 до 4 нм при увеличении концентрации иттрия от 0 до 4.8 ат.%. Образцы 0Y и 1Y показали максимальные значения твердости и модуля упругости 23 ГПа и 280 ГПа соответственно. Увеличение концентрации Y снизило твердость и модуль упругости на 9–14%. Введение иттрия не оказывало влияния на абразивную стойкость покрытия. Отжиги при 1000 °C показали, что покрытия с концентрацией Y 2.6–3.2 ат.% характеризовались наименьшей глубиной проникновения кислорода.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00117-П).

5. Список литературы

- [1] Friák M., Holec D., Šob M., *J. Alloys Compd.*, **746**, 720, 2018; doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.241
- [2] Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V., Polčák J., Levashov E.A., *Surf. Coatings Technol.*, 128141, 2022; doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128141
- [3] Petrovic J.J., *Mater. Sci. Eng., A*, **192**, 31, 1995; doi: 10.1016/0921-5093(94)03246-7
- [4] Li S., Ma C., Hou X., Wang H., Shi C., Guo R., Zhou Y., *J. Alloys Compd.*, **907**, 164409, 2022; doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164409
- [5] Nie X.W., Lu Q., *Ceram. Int.*, **47**, 19700, 2021; doi:10.1016/j.ceramint.2021.03.309
- [6] Potanin A.Y., Astapov A.N., Rupasov S.I., Vorotilo S., Kochetov N.A., Kovalev D.Y., Levashov E.A., *Ceram. Int.*, **46**, 28725, 2020; doi:10.1016/j.ceramint.2020.08.033
- [7] Sharif A.A., *J. Alloys Compd.*, **518**, 22, 2012; doi: 10.1016/j.jallcom.2011.12.082
- [8] Alman D.E., Shaw K.G., Stoloff N.S., Rajan K., *Mater. Sci. Eng., A*, **155**, 85, 1992; doi: 10.1016/0921-5093(92)90315-R
- [9] Schneibel J.H., Ritchie R.O., Kruzic J.J., Tortorelli P.F., *Metall. Mater. Trans., A* **363**, 525, 2005; doi: 10.1007/S11661-005-0166-4
- [10] Zan X., Wang D., Shi K., Sun A., Xu B., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **29**, 505, 2011; doi:10.1016/j.ijrmhm.2011.02.011
- [11] Majumdar S., Burk S., Schliephake D., Krüger M., Christ H.J., Heilmaier M., *Oxid. Met.*, **80**, 219, (2013); doi:10.1007/S11085-013-9374-2
- [12] Guo Z., Blugan G., Graule T., Reece M., Kuebler J., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2153, 2007; doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.07.009
- [13] Majumdar S., Schliephake D., Gorr B., Christ H.J., Heilmaier M., *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, **44**, 2243, 2013; doi:10.1007/S11661-012-1589-3
- [14] Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Potanin A.Y., Vorotilo S.A., Levashov E.A., *Surf. Coatings Technol.*, **403**, 126373, 2020; doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126373
- [15] Kiryukhantsev-Korneev P.V., Iatsyuk I.V., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V., *Corros. Sci.*, **123**, 319, 2017; doi:10.1016/j.corsci.2017.04.023
- [16] Wang C.C., Li K.Z., He D.Y., Shi X.H., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**, 4419, 2020; doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.012