

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.793

СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, ЖАРОСТОЙКОСТЬ И ДИФфуЗИОННО-БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ Mo–Y–Si–B

© 2023 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев^а, А. Д. Сытченко^а, *, П. А. Логинов^а, Е. А. Левашов^а^аНациональный исследовательский технологический университет “МИСЦ”,
Ленинский проспект, 4с1, Москва, 119049 Россия

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

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 19.03.2023 г.

Принята к публикации 31.03.2023 г.

Покрывтия Mo–Si–B и Mo–Y–Si–B были получены методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока с использованием мишени 90% MoSi₂ + 10% MoB, оснащенной сегментами иттрия. Состав и структура покрытий исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Оценку диффузионно-барьерных свойств и жаростойкости проводили посредством отжигов при температурах от 700 до 1000°C. Термическая стабильность определялась при нагреве ламелей покрытий в колонне просвечивающего электронного микроскопа в режиме *in-situ*. По данным химического анализа, основные элементы были равномерно распределены по толщине покрытий. Скорость роста покрытий не изменялась при введении иттрия и находилась в пределах 325–350 нм/мин. Покрытие Mo–Si–B характеризовалось столбчатой структурой с зернами гексагональной фазы *h*-MoSi₂ размером порядка 50 нм, а также незначительной объемной долей борсодержащей аморфной фазы (*a*-MoB). Увеличение концентрации Y до 4 ат. % привело к уменьшению размера кристаллитов *h*-MoSi₂ до 10 нм. Покрытие, с максимальной концентрацией иттрия (7 ат. %), содержало аморфную фазу *a*-MoB с диспергированными в ней кристаллитами фаз *h*-MoSi₂ и *t*-MoB. Введение в состав Mo–Si–B оптимального количества иттрия (4 ат. %) привело к снижению толщины оксидной пленки в 6 раз после отжигов при температуре 800°C и в 3 раза при 900–1000°C. Покрытие с максимальной концентрацией иттрия (7 ат. %) обладало наилучшими из всех исследованных образцов диффузионно-барьерными свойствами при 700–1000°C, а также по термической стабильности превосходило образец Mo–Si–B. Положительные эффекты от введения иттрия в состав покрытий были связаны с: (а) модификацией структуры, включая подавление столбчатого роста зерен, (б) переходом к структуре с большей объемной долей аморфной фазы, (в) изоляцией границ зерен и удлинением пути диффузии атомов металлов из подложки, а также, (г) образованием защитных поверхностных слоев на основе оксида иттрия при нагреве на воздухе.

Ключевые слова: магнетронное напыление, покрытия Mo–Y–Si–B, мозаичная мишень, жаростойкость, диффузионно-барьерные свойства при нагреве, *in-situ* просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044185623700444, EDN: VZXESJ

1. ВВЕДЕНИЕ

Никелевые сплавы широко используются в промышленности, что обусловлено их высокой прочностью при повышенных температурах, коррозионной стойкостью и сопротивлением ползучести [1–3]. Однако никелевые сплавы имеют высокую склонность к наклепу и низкую стойкость к окислению при температурах свыше 800°C [4, 5]. Улучшить данные характеристики можно путем нанесения твердых жаростойких покрытий. При этом покрытия должны обладать высокими диффузионно-барьерными свойствами, так как при нагреве свыше 800°C происходит

диффузия Ni в материал покрытия, снижая механические свойства и жаростойкость [6].

Для защиты никелевых сплавов часто используют никельсодержащие покрытия для минимизации диффузионного взаимодействия покрытия и подложки [1, 6–8]. Осаждение покрытий NiCo увеличивает твердость на 21% и снижает коэффициент трения Ni-сплава на 15% [7]. Данный эффект авторы связывают с ростом остаточных напряжений, что предотвращает образование трещин и повышает усталостную прочность покрытий. Покрытие NiCoCrAlYTa эффективно защищают сплавы от окисления при температуре 1000°C и

выдержке в течение 100 ч [8]. Известны работы, в которых алюминидные покрытия повышают твердость и износостойкость сплава Inconel при температуре 700°C, а также жаростойкость при 800°C за счет образования плотного оксидного слоя Al_2O_3 [9, 10]. В работах [11, 12] осаждение покрытий TiB_2 привело к росту твердости никелевого сплава в ~1.3 раза и износостойкости в ~3 раза. В работе [13] показано, что нанесение покрытия SiC способствует снижению скорости окисления сплава Inconel 625 при температуре 1000°C в 3 раза. Среди боридных покрытий, напыляемых на жаропрочный никелевый сплав ХН65ВМТЮ, наилучшими с точки зрения диффузионно-барьерных свойств и жаростойкости, являются CrB_2 и Cr-B-N [14].

Перспективными являются жаростойкие покрытия на основе Mo-Si-B , обладающие высокой стойкостью к окислению при температурах от 1200 до 2100°C [15–20]. Сведения о покрытиях в системе Mo-Si-B , полученных на диффузионно-активных подложках, таких как никелевые сплавы, ограничены. Можно отметить работы [21, 22], в которых покрытия Mo-Si-B , нанесенные методом электроискрового легирования, позволяют повысить износостойкость и снизить скорость окисления никелевого сплава в 2–4 раза. Применение электроискрового подслоя препятствует интенсивной диффузии никеля в покрытие при нагреве [22]. Большой интерес представляет изучение диффузионно-барьерных свойств тонкопленочных покрытий на основе Mo-Si-B .

Многообещающим является легирование материалов на основе Mo-Si-B , редкоземельными металлами. Как показывает опыт авторов [23] 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 [24] композит на основе MoSi_2 , легированный Lu_2O_3 , показывает улучшенную стойкость к окислению при 1500°C в течение 128 ч. Введение Y в MoSi_2 улучшает стойкость к окислению при температуре 900°C за счет образования на поверхности оксидного слоя SiO_2 , содержащего дисперсные частицы Y_2O_3 , способного в течение достаточно длительного времени выступать в качестве диффузионного барьера [25].

Распространенными методами получения жаростойких покрытий на никелевых сплавах, являются: лазерная наплавка [7, 11], диффузионное насыщение [9, 10, 12], газотермическое напыление [13] и электроискровое легирование [8, 21]. Перспективным является метод магнетронного напыления, который обладает следующими преимуществами: универсальность по отношению к ис-

пользуемым подложкам, низкие шероховатость поверхности и дефектность, минимальные изменения геометрии изделий при нанесении, возможность получать многокомпонентные покрытия с разным сочетанием структурных составляющих (нанокристаллических и аморфных фаз) [14, 18, 26].

Целью настоящей работы является получение покрытий в системе Mo-Y-Si-B методом магнетронного распыления на подложках из никеля; исследование влияния добавки иттрия на структуру, диффузионно-барьерные свойства, а также жаростойкость покрытий.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрытия Mo-Si-B и Mo-Y-Si-B осаждались методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока на подложки из сплава ХН65ВМТЮ размером $\varnothing 30 \times 5$ мм и никелевую фольгу толщиной 60–80 мкм. Шлифовка и полировка подложек сплава проводилась на автоматической машине Struers Rotopol. Ультразвуковая очистка осуществлялась в среде изопропилового спирта на установке УЗДН-2Т при частоте 22 кГц в течение 5 мин. Мишень с рабочим слоем 90% $\text{MoSi}_2 + 10\%$ MoB размером $\varnothing 120 \times 10$ мм была изготовлена методом горячего прессования измельченных продуктов реакции, реализованной в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС проводился с использованием экзотермической порошковой смеси Mo , Si и B . Для осаждения покрытий использовалась установка на базе откачивающей системы УВН-2М, принципиальная схема которой приведена в работе [27]. Перед нанесением покрытий в вакуумной камере установки проводилось травление подложек ионами Ag^+ в течение 40 мин при напряжении 2.5 кВ и токе 80 мА. Электропитание магнетрона осуществлялось с использованием блока 5×5 Pinnacle+ (Advanced Energy). Сила тока, напряжение и мощность составляли 2 А, 500 В и 1 кВт соответственно. Покрытия осаждались при рабочем давлении Ag 0.2 Па в течение 40 мин. Покрытие 1 осаждалось при распылении мишени 90% $\text{MoSi}_2 + 10\%$ MoB . Для получения покрытий с разным содержанием Y в зону эрозии мишени помещалось 2 (покрытие 2) или 4 (покрытие 3) сегмента металлического иттрия (99,9%), площадь которых составляла 5 или 10 cm^2 , соответственно.

Профили распределения элементов по толщине покрытий были получены методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 Horiba JY [28]. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре D2 Phaser Bruker с использованием

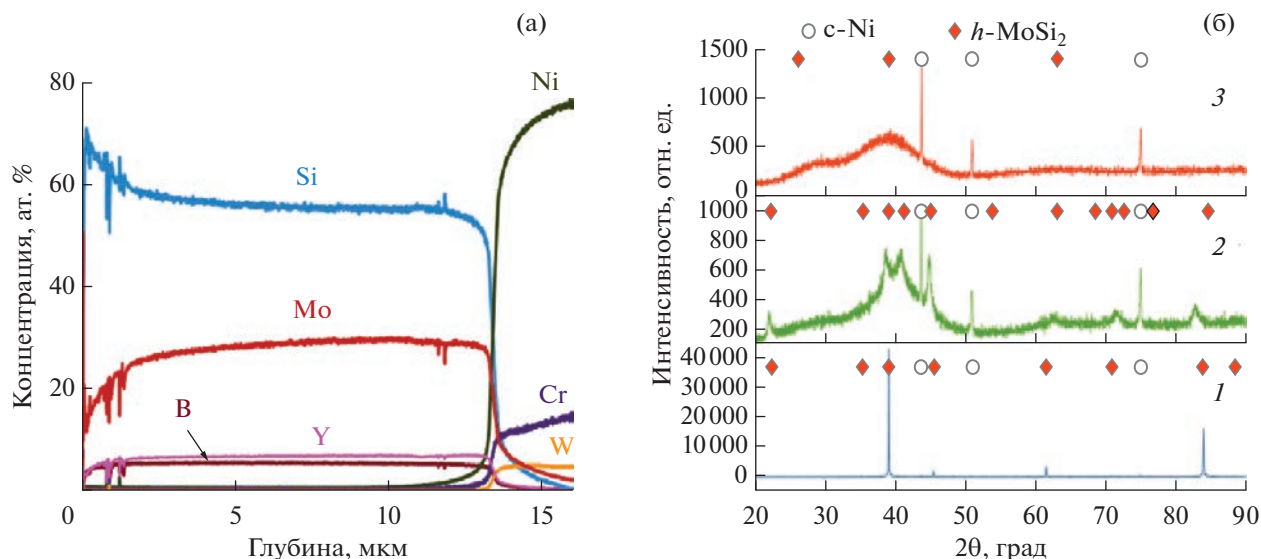


Рис. 1. Распределение элементов по толщине покрытия 3 (а) и рентгенограммы покрытий 1–3 (б).

СиK α -излучения. Отжиги покрытий в муфельной электропечи SNOL 7.2/1200 проводились ступенчато в диапазоне температур 700–1000°C с шагом 100°C и изотермической выдержкой 1 ч при каждой температуре. Покрытия после отжигов изучались методами ОЭСТР и РФА. Для исследования покрытий после высокотемпературных отжигов применялся также растровый электронный микроскоп (РЭМ) Hitachi 3400S с приставкой Noran 7 для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Структурно-фазовые превращения, проходящие при нагреве покрытий до 1000°C, изучались в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 Jeol с нагревающим держателем Gatan 652 в режиме *in-situ* по аналогии с [29].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Состав и структура покрытий

Типичный элементный профиль (покрытие 3) представлен на рис. 1а. Все элементы были равномерно распределены по толщине покрытий Мо–(Y)–Si–В. Наблюдалась четко выраженная граница покрытия с подложкой. Толщина и скорость роста покрытий составляли 13–14 мкм и 325–350 нм/мин. Введение иттрия практически

не влияло на скорость роста покрытий, хотя ранее было показано, что введение других металлических добавок, например, Zr, приводит к увеличению скорости роста покрытия Мо–Si–В на 10% [27].

Усредненный по глубине химический состав покрытий 1–3 представлен в табл. 1. Покрытия 1 и 2 имели близкий состав, содержание основных элементов составляло 22–24 ат. % Мо, 66–68 ат. % Si и 8 ат. % В. Для покрытия 3 наблюдалось увеличение содержания Мо до 30 ат. % и снижение содержания Si и В до 58 и 5 ат. %. Использование 2 и 4 сегментов иттрия при осаждении привело к росту концентрации Y в покрытиях до 4 и 7 ат. % соответственно.

На рентгенограммах покрытий наблюдались пики от кубической фазы c-Ni (ICDD 77–9326), которая соответствует материалу подложки (рис. 1б). Для базового покрытия 1 выявлялись высокоинтенсивные пики гексагональной фазы h-MoSi₂ (ICDD 80–4771) в положениях $2\theta = 39.1^\circ$ и 83.9° . Фаза h-MoSi₂ имела текстуру в направлении [110], что свидетельствовало о столбчатой структуре покрытия 1. Аналогичные результаты для покрытий Мо–Si–В наблюдались ранее в работах [19, 27]. Размер кристаллитов фазы h-MoSi₂, определенный с использованием формулы Шеррера по ли-

Таблица 1. Состав, толщина и скорость роста покрытий

Покрытие	Элементный состав, ат. %				Толщина, мкм	Скорость роста, нм/мин
	Мо	Si	В	Y		
1	24	68	8	0	13	325
2	22	66	8	4	14	350
3	30	58	5	7	13	325

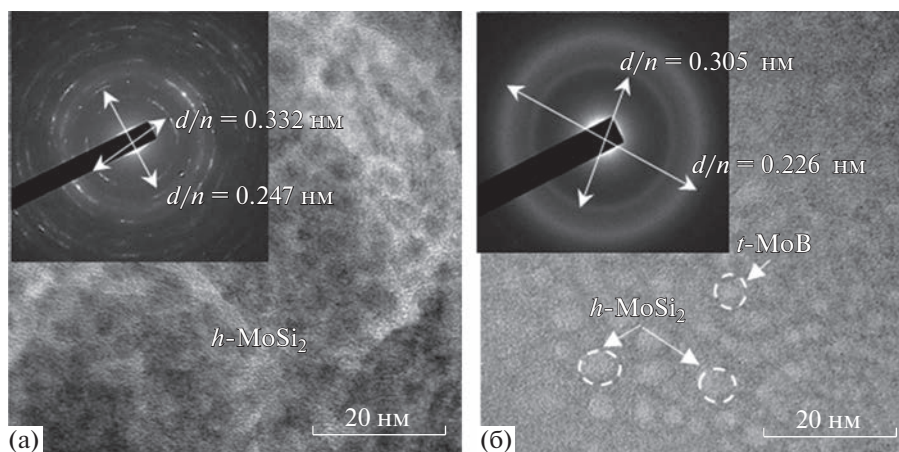


Рис. 2. Светлопольные изображения структуры и электронограммы покрытий 1 (а) и 3 (б).

нии (110), составил ~ 50 нм. На рентгенограмме покрытия 2 наблюдались основные пики от гексагональной фазы h -MoSi₂, связанные с отражениями от плоскостей (100), (110) и (003). Отметим, что для покрытия 2 текстуры фазы h -MoSi₂ выявлено не было. Гало, в положениях $2\Theta = 20^\circ$ – 34° и 35° – 50° связаны с образованием аморфной фазы при введении добавки иттрия. Размер кристаллитов h -MoSi₂ (110) составил ~ 10 нм. Для покрытия 3 выявлялись уширенные пики в положениях $2\Theta = 25^\circ$ – 32° и 32° – 47° , типичные для аморфных покрытий [29]. Параметры решетки h -MoSi₂ для покрытия 1 не отличались от значений, полученных для порошкового эталона h -MoSi₂ ($a = 0.460$ и $c = 0.657$ нм). Для образца 2 наблюдалось незначительное увеличение параметров a до 0.464 нм.

По данным ПЭМ покрытие Mo–Si–B в исходном состоянии имело выраженную кристаллическую структуру (рис. 2а). На изображениях структуры выявлялись зерна округлой формы диаметром 3–10 нм. На электронограммах покрытия Mo–Si–B присутствовали отражения с межплоскостными расстояниями 0.332, 0.247 и 0.183 нм, соответствующие значениям $d/n = 0.340$, 0.253 и 0.188 нм линий (101), (102) и (112) гексагональной фазы h -MoSi₂. По данным ЭДС образец ламели имел следующий состав: 36 ат. % Mo, 60 ат. % Si и 4 ат. % Ni.

Покрытие Mo–Y–Si–B характеризовалось наноконпозиционной структурой (рис. 2б). Согласно светлопольным изображениям структуры, покрытие содержало зерна преимущественно вытянутой формы размером 2–5 нм, окруженных аморфными прослойками толщиной 1–3 нм. На электронограммах покрытия Mo–Y–Si–B 3 выявлялось два кольца с межплоскостными расстояниями 0.305 и 0.226 нм. Данные значения близки к табличным значениям $d/n = 0.305$ и 0.229 нм для плоскостей (101) и (105) тетрагональной фазы

t -MoB. Отметим, что большая ширина второго кольца, может быть связана с высокодисперсной структурой покрытия, а также наличием аморфной составляющей. Нельзя исключать присутствие на электронограмме отражения (110) от гексагональной фазы h -MoSi₂ с межплоскостным расстоянием 0.230 нм. По светлопольным изображениям высокого разрешения были рассчитаны межплоскостные расстояния, равные 0.333 и 0.291 нм. Данные значения близки к табличным для фаз h -MoSi₂ ($d/n = 0.340$ нм) и t -MoB ($d/n = 0.305$ нм). Наиболее вероятно, что покрытия содержат зерна фаз h -MoSi₂ и t -MoB, находящиеся в аморфной матрице α -MoB. Согласно ЭДС анализу, полученному с зоны площадью ~ 5 мкм², в ламели покрытия 3 содержалось: 31 ат. % Mo, 44 ат. % Si, 21 ат. % Y и 4 ат. % Ni.

3.2. Жаростойкость покрытий

Покрытия после отжига на воздухе вначале были исследованы на оптическом микроскопе. Микрофотографии поверхностей покрытий, отожженных при 700, 800 и 900°C, представлены на рис. 3.

При температурах 700 и 800°C наблюдалось образование трещин на поверхности покрытий 1 и 2, причем площадь, занятая трещинами, возрастала с увеличением температуры отжига. Стоит отметить, что наличие трещин облегчает диффузию кислорода и снижает жаростойкость покрытий [30, 31]. При температуре 900°C для Mo–Si–B также наблюдались участки вспучивания покрытия, связанные либо с различием в коэффициентах термического расширения подложки и покрытия, либо с образованием и улетучиванием оксида молибдена. Покрытие 2 при данной температуре частично отслаивалось по границам трещин. Для покрытия 3 фиксировалось отсутствие

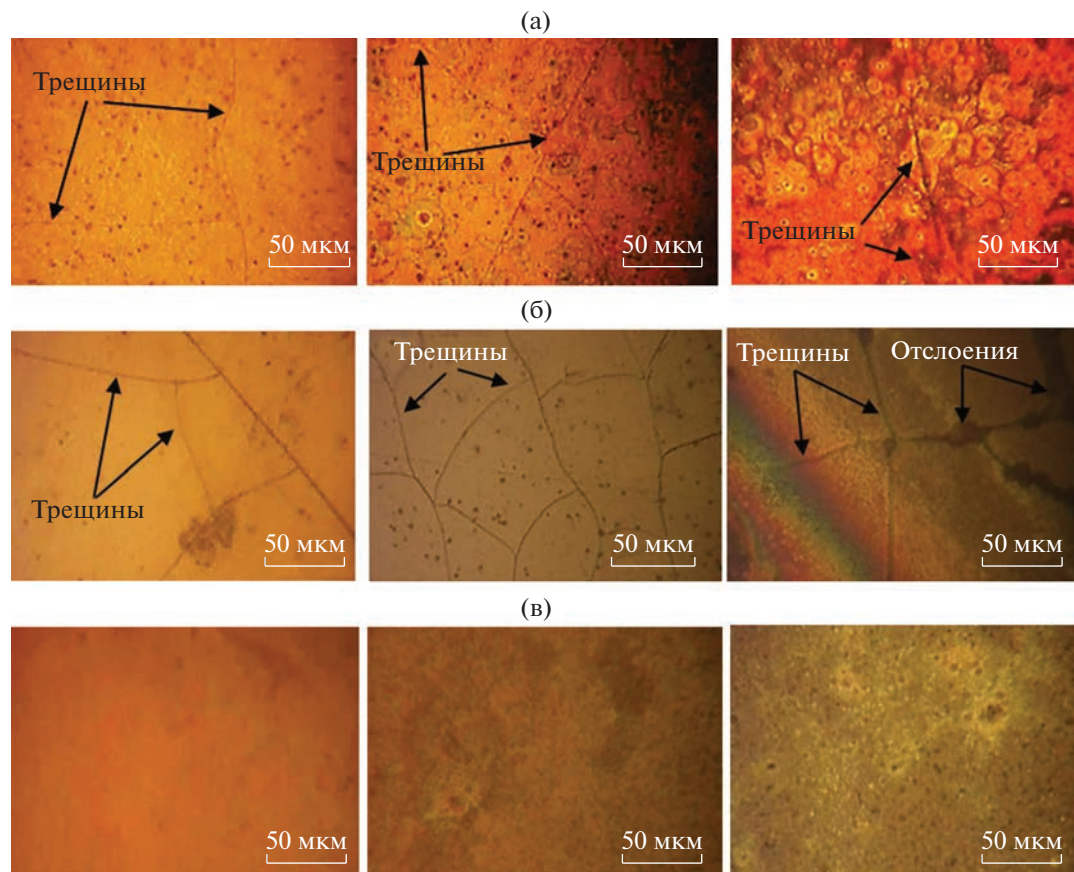


Рис. 3. Микрофотографии поверхности покрытий 1, 2 и 3 после отжига при температурах 700 (а), 800 (б) и 900°C (в).

трещин и отслоений во всем температурном диапазоне от 700 до 900°C. После отжига при 1000°C на поверхности всех образцов образовался рыхлый оксид.

Типичные профили распределения элементов по толщине после отжига покрытий и гистограмма зависимости толщины оксидного слоя от температуры представлены на рис. 4а и 4б, соответственно. Исследования методом ОЭСТР показали, что при температуре 700°C на поверхности покрытия Mo–Si–B сформировался оксидный слой SiO_x толщиной 0.1 мкм. Неокисленное покрытие, согласно данным ОЭСТР, имело следующий состав: 56 ат. % Si, 27 ат. % Mo, 8 ат. % B. С ростом температуры до 800°C толщина оксидного слоя увеличилась до 1.2 мкм. Помимо Si и O оксидный слой содержал 13 ат. % Mo, что свидетельствовало об образовании на поверхности покрытия оксидов SiO_x и MoO_x . При температуре 900°C оксид молибдена интенсивно испарялся, о чем свидетельствовало его отсутствие в слое на основе SiO_x толщиной 1.4 мкм. Для покрытия 1 наблюдалась диффузия кислорода (10 ат. %) в покрытие на глубину ~8 мкм. При травлении покрытия 1 после отжига при 1000°C на элементном профиле реги-

стрировалась высокая интенсивность сигналов от кислорода и азота. Вследствие высокой пористости и рыхлости поверхностного оксида герметичность нарушалась и компоненты воздуха проникали в разрядный промежуток прибора. Ориентировочная толщина оксидного слоя составила 13 мкм.

В случае покрытия 2 Mo–Y–Si–B при температуре 700°C на поверхности сформировался оксидный слой SiO_2 толщиной 0.2 мкм. С ростом температуры до 800°C толщина оксидного слоя не изменяется, но наблюдается изменение его состава на $\text{SiO}_x + \text{MoO}_x$ аналогично базовому покрытию. Усредненный состав неокисленного покрытия: 51 ат. % Si, 37 ат. % Mo, 8 ат. % B и 4 ат. % Y. При температуре 900°C оксидный слой толщиной 0.5 мкм содержал 50 ат. % O, 14 ат. % Si, 10 ат. % Mo, 14 ат. % B, 8 ат. % Ni и 4 ат. % Y. Кислород диффундировал в покрытие на глубину 5 мкм. Толщина оксидного слоя при 1000°C составляла около 4 мкм. Причем на поверхности формировался оксидный слой с высоким содержанием иттрия и молибдена и обедненный остальными элементами покрытия.

Для покрытия 3 в системе Mo–Y–Si–B, отожженного при температуре 700°C, толщина ок-

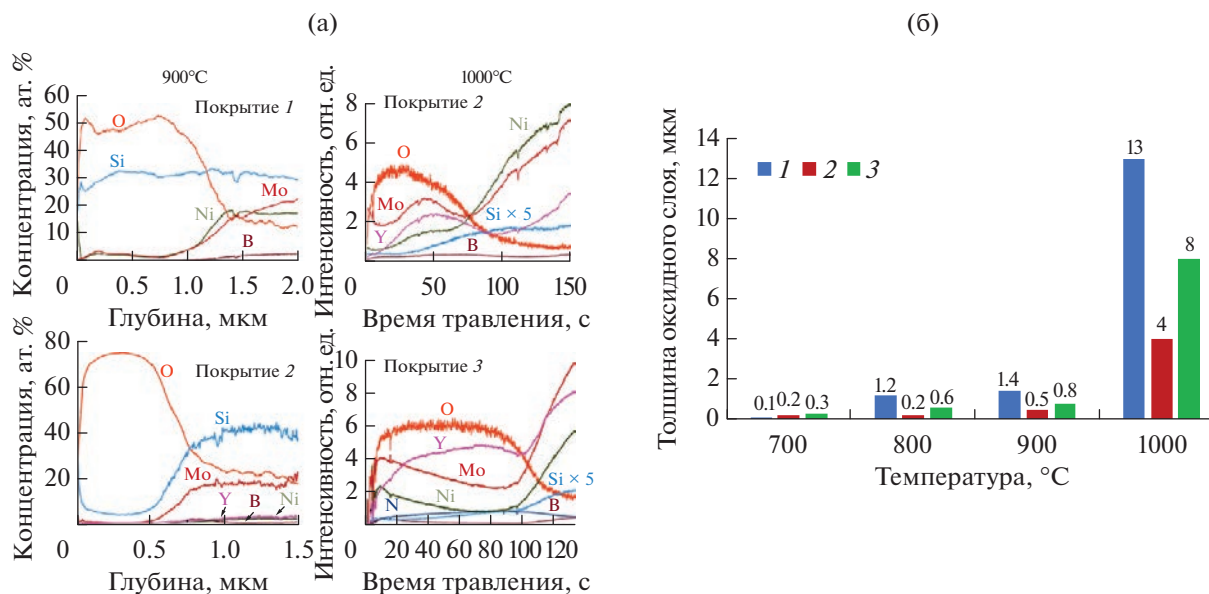


Рис. 4. Элементные профили покрытий после отжига при температурах 900–1000°C (а). Зависимость толщины оксидного слоя от температуры отжига для покрытий 1–3 (б).

сидного слоя $\text{SiO}_x + \text{MoO}_x$ составила 0.3 мкм. Наблюдалась диффузия кислорода в покрытие на глубину 0.7 мкм. Неокисленное покрытие имело состав: 57 ат. % Si, 31 ат. % Mo, 5 ат. % В и 7 ат. %. При увеличении температуры до 800°C толщина оксидного слоя возрастала до 0.6 мкм. Наблюдалась диффузия кислорода на глубину 5 мкм. При температуре 900°C толщина оксидного слоя ~0.8 мкм. Глубина проникновения кислорода в покрытие составила 8 мкм. При 1000°C толщина оксидного слоя не превышала 8 мкм. На ОЭСТР-профилях ход кривых кислорода и иттрия идентичен, что говорит об образовании поверхностного защитного слоя на основе Y_2O_3 .

Таким образом, при температуре 700°C толщины оксидных слоев для покрытий 1, 2 и 3 были близки и составили 0.2 ± 0.1 мкм. При температурах 800 и 900°C покрытие Mo–Si–В характеризовалось максимальной толщиной оксидного слоя: 1.2 и 1.4 мкм. Введение в состав Mo–Si–В оптимального количества иттрия (4 ат. %) привело к снижению толщины оксидной пленки в 6 раз при температуре 800°C и в 3 раза при 900 и 1000°C (рис. 4б).

Жаростойкость покрытий определялась также весовым методом при температуре 1000°C (одностадийный отжиг, выдержка 15 мин). Было установлено, что осаждение покрытий снижает удельный привес непокрытой никелевой подложки, $\Delta m/S$, с ~50 до ~5 мг/см², т.е. в 10 раз. По данным измерений на ОЭСТР спектрометре глубина проникновения кислорода в случае непокрытой подложки из никелевого сплава составила ~30 мкм. При этом перед травлением отожженной подлож-

ки на спектрометре, слой рыхлого оксида (ориентировочная толщина 20–50 мкм) с поверхности был механически удален, поскольку он препятствовал герметизации разрядного промежутка. Таким образом реальная толщина оксидного слоя составляла 50–80 мкм. Глубина проникновения О в исследуемые покрытия, нанесенные на никелевый сплав, не превышала 15 мкм, что в 3 раза меньше данных, полученных для непокрытой подложки.

3.3. Диффузионно-барьерные свойства покрытий

Для базового покрытия Mo–Si–В при температуре 700°C диффузии никеля наблюдалось в узком приграничном слое толщиной около 2.3 мкм (рис. 5). Увеличение температуры до 800°C привело к взаимной диффузии материала подложки (Ni) и покрытия (Si и Mo), в результате чего на границе “покрытие–подложка” сформировался слой, содержащий 43 ат. % Ni, 30 ат. % Si, 20 ат. % Mo и 7 ат. % В, толщиной 4.5 мкм. При этом происходила диффузия атомов никеля сквозь покрытие с выходом на поверхность. Концентрация никеля в покрытии составляла 5–7 ат. %. При 900°C диффузия никеля наблюдалась на всю толщину покрытия Mo–Si–В. В свою очередь атомы Si и Mo, проникали в подложку на глубину свыше 10 мкм (рис. 6). Наблюдалось формирование двух слоев различного состава: (а) первый слой, содержащий близкие концентрации Mo, Si и Ni (21–27 ат. %); (б) второй слой с высоким содержанием Mo: 47 ат. %, концентрация Ni в котором постепенно возрастала с 21 до 24 ат. %, а кремния снижалась с

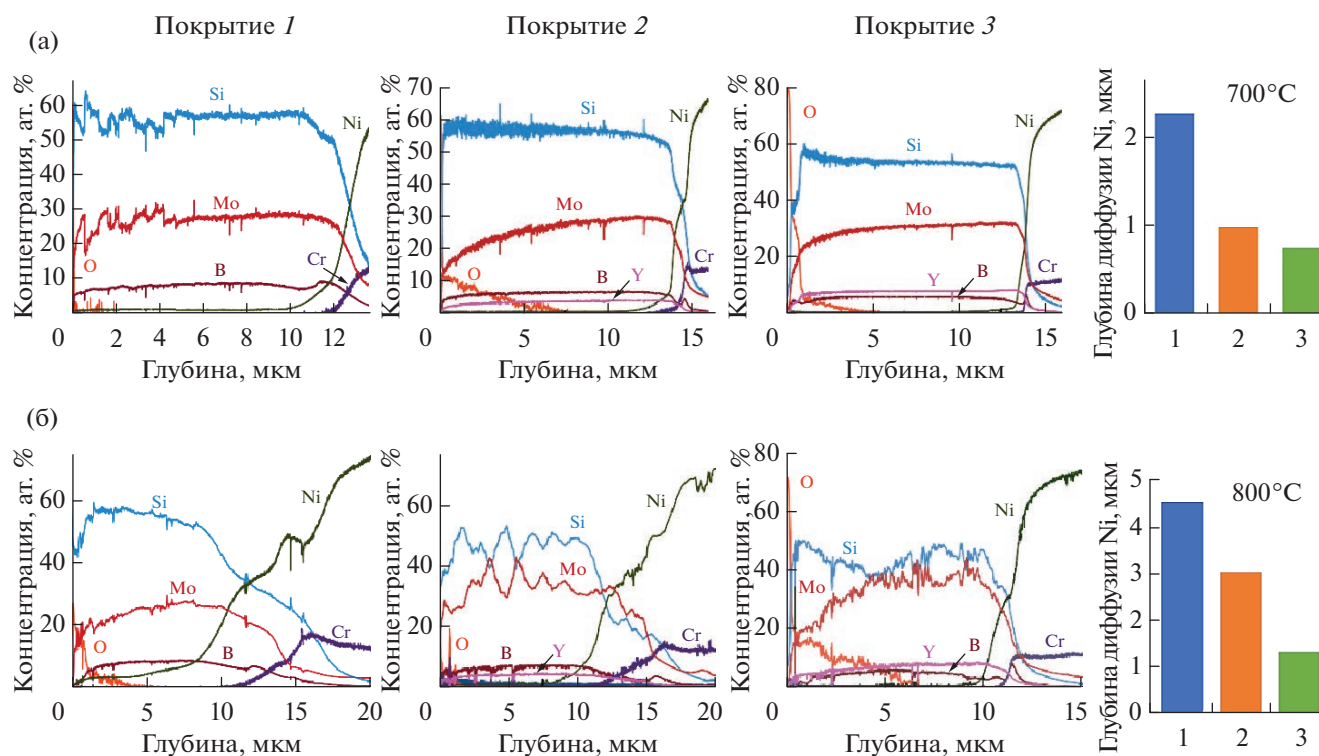


Рис. 5. Элементные профили и глубина диффузии атомов никеля для покрытий 1–3 при температурах 700 (а) и 800°С (б).

19 до 11 ат. % при травлении на глубину от 10 до 25 мкм. Важно отметить, что при 900°С: (а) соотношение Si/Mo в поверхностных слоях составляло от 0.2 до 1, тогда как в исходном покрытии Si/Mo = 2.8; (б) толщина поверхностного слоя находилась в пределах 25 мкм, тогда, как исходное покрытие имело толщину 13 мкм, (в) в слое помимо Ni фиксировался сигнал Cr (концентрация 5–10 ат. %) (рис. 6). Указанные факты свидетельствуют об относительно низких диффузионно-барьерных свойствах покрытия 1. При 1000°С вследствие наличия рыхлого поверхностного оксида измерение с достижением диффузионных слоев не обеспечивалось.

При нагреве покрытия 2 до 700°С диффузии никеля наблюдалось на толщину 1.2 мкм, что вдвое меньше по сравнению с Mo–Si–B. Покрытие Mo–Y–Si–B при 700°С имело следующий состав: 29 ат. % Mo, 60 ат. % Si, 7 ат. % B и 4 ат. % Y. При температуре 800°С на границе “покрытие–подложка” в результате взаимной диффузии сформировался слой измененного состава толщиной 3 мкм (рис. 5б), содержащий 38 ат. % Ni, 21 ат. % Si, 30 ат. % Mo, 4 ат. % Y и 7 ат. % B. При этом в сохранившемся слое покрытия толщиной 11.4 мкм наблюдалось снижение концентрации кремния до 48 ат. %, концентрация остальных элементов практически не изменилась. С ростом температуры до 900°С никель диффундирует на всю глубину покрытия 2 с выходом на поверхность. Причем

в слое наблюдается высокая концентрация никеля 40 ат. %, содержание Mo, Si, B и Y составило 32, 27, 5 и 3 ат. % соответственно. Общая толщина поверхностного слоя около 19 мкм при исходной 14 мкм (рис. 6). Соотношение Si/Mo превышает 1, а содержание хрома в слое – около 5–7 ат. %. Таким образом, покрытие 2 в системе Mo–Y–Si–B имеет более высокие диффузионно-барьерные свойства по сравнению с Mo–Si–B. При 1000°С толщина поверхностного слоя составила 20 мкм. Концентрации никеля и хрома в нем были близки к 45 и 10 ат. %, соответственно, а соотношение Si/Mo = 1.

Для покрытия 3, отожженного при температуре 700°С, диффузионное взаимодействие с материалом подложки проходило в слое толщиной около 0.7 мкм (рис. 5а). Покрытие содержало 31 ат. % Mo, 55 ат. % Si, 7 ат. % B и 7 ат. % Y. При температуре 800°С глубина диффузии никеля составляла ~1.3 мкм, что в 3.5 и 2.5 раза ниже значений, полученных для покрытий 1 и 2, соответственно (рис. 5б). При 900°С наблюдалась диффузия никеля к поверхности. В бескислородном слое концентрация Ni составляла около 40 ат. %, при этом, важным отличием от покрытий 1 и 2 явилось следующее: (а) соотношение Si/Mo в слое было близко к исходному состоянию: Si/Mo = 1.9 (табл. 1), (б) общая толщина слоя не превышала 15 мкм (до отжига значение 13 мкм), (в) диффузия хрома в слое отсутствует (рис. 6в).

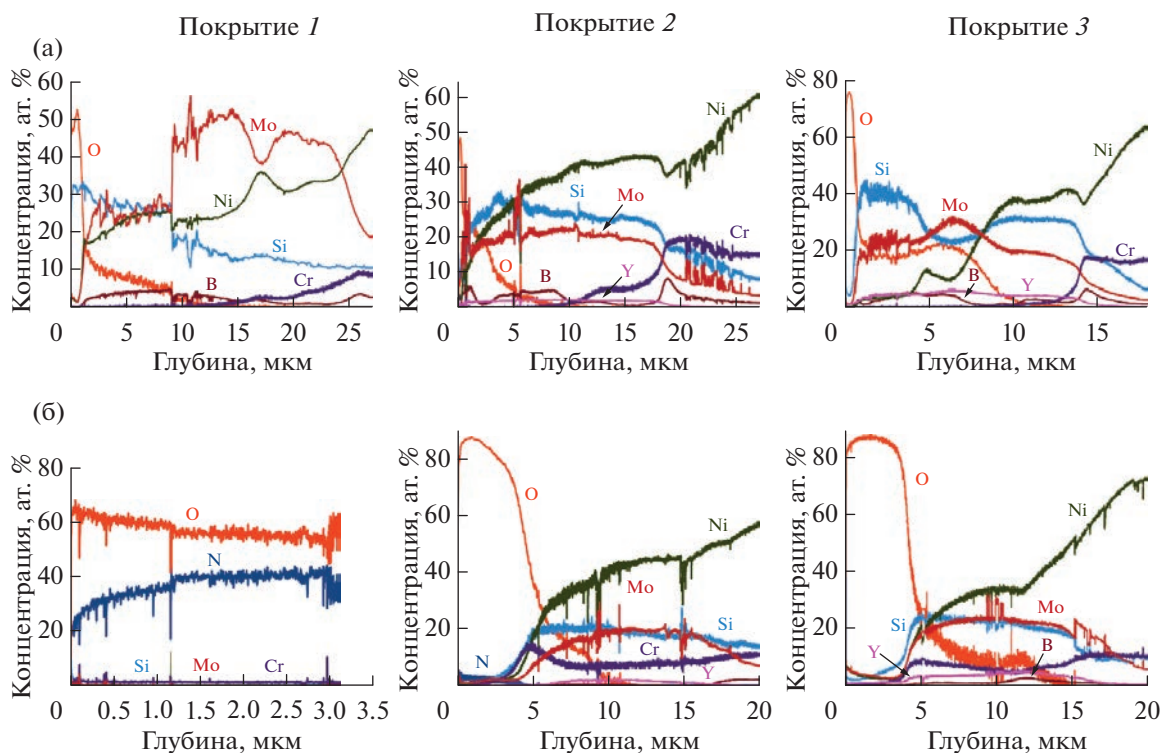


Рис. 6. Элементные профили покрытий после отжига при 900°C (а) и 1000°C (б).

При 1000°C в сформировавшемся поверхностном слое концентрации хрома и никеля составляли ~8 и ~35 ат. %, соответственно, соотношение Si/Mo ~ 1, толщина слоя ~15 мкм.

Таким образом, лучшей диффузионной стойкостью при температурах 700–1000°C обладал образец 3 с максимальной концентрацией иттрия (рис. 5, гистограммы). Иттрий положительно сказывается на диффузионно-барьерных свойствах покрытий, что, вероятнее всего связано с модификацией структуры покрытий, включая подавление столбчатого роста зерен, переходом к структуре с большой объемной долей аморфной фазы, изоляцией границ зерен и удлинением пути диффузии атомов никеля и хрома [32].

3.4. Термическая стабильность:

Исследование структурно-фазовых превращений при нагреве в ПЭМ

Нагрев в колонне ПЭМ с 20 до 600°C не привел к существенным изменениям в структуре покрытия Mo–Si–B 1, что видно из светопольных изображений и электронограмм (рис. 7). Начиная с 200°C на электронограммах помимо отражений, наблюдаемых в исходном состоянии, выделялась линия с $d/n = 0.394$ нм от фазы h -MoSi₂.

При 800°C происходила выраженная деформация ламели покрытия 1 (фольга сворачивалась),

что, вероятно, было связано со структурными изменениями.

На электронограммах в диапазоне 200–800°C, наблюдались отражения с $d/n = 0.394$, 0.335, 0.252, 0.226, 0.214 и 0.188 нм, соответствующие линиям (100), (101), (102), (110), (111) и (112) гексагональной фазы h -MoSi₂.

Светопольные изображения структуры покрытия 1 при 800 и 900°C были идентичными (рис. 7). При 900°C на электронограмме покрытия 1 выявлялись рефлексы с межплоскостными расстояниями 0.345, 0.299, 0.220, 0.205 и 0.189 нм, соответствующие h -MoSi₂ ($d/n = 0.341$, 0.219 и 0.188 нм), а также тетрагональной фазе t -MoSi₂ ($d/n = 0.296$, 0.203 нм) (рис. 7). Также наблюдались рефлексы с $d/n = 0.269$ нм, что близко к значениям с $d/n = 0.272$ нм для тетрагональной фазы t -MoB. Таким образом, нагрев покрытия Mo–Si–B до температуры 900°C вызвал фазовый переход h -MoSi₂ → t -MoSi₂, а также выделение фазы t -MoB. После нагрева до 1000°C структура покрытия не изменилась. Изменений не замечено также: (а) после длительной 120 мин выдержки при 850°C в течение 120 мин, (б) после охлаждения до 20°C. ЭДС-анализ охлажденного покрытия выявил наличие кремния, молибдена и никеля в зоне анализа (рис. 8). Концентрация Ni была близка к значениям, полученным до нагрева, что свиде-

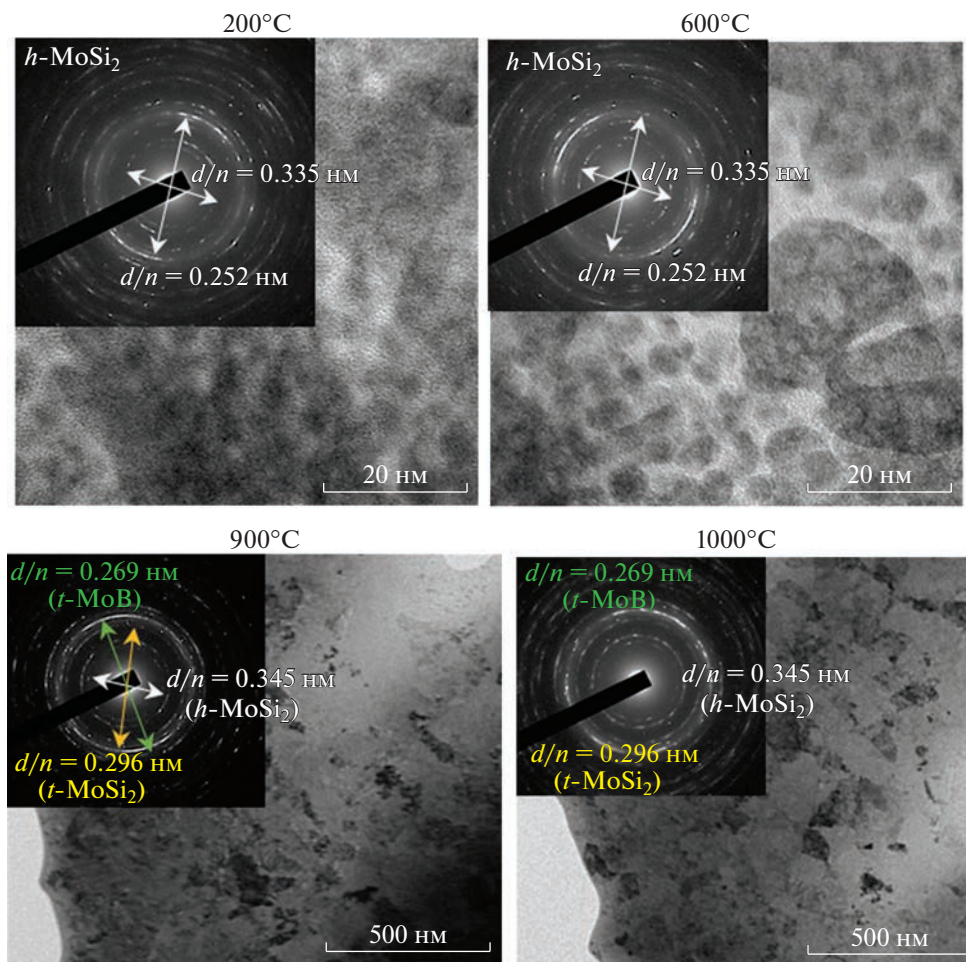


Рис. 7. Светлопольные изображения структуры и электронограммы покрытия *I* при температурах 200, 600, 900 и 1000°C.

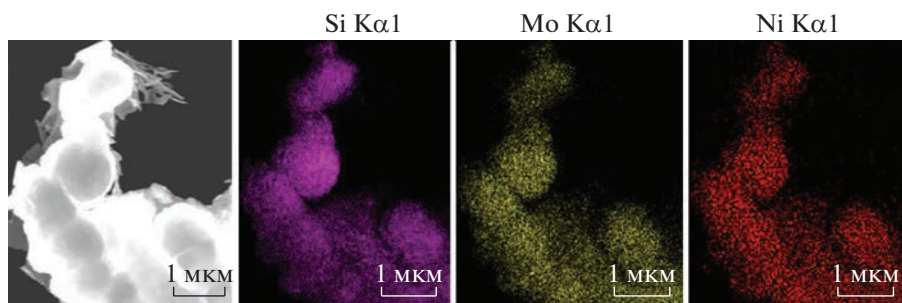


Рис. 8. Данные ЭДС анализа для покрытия *I*, после охлаждения с 1000 до 20°C.

тельствует об отсутствии выраженной диффузии никеля в покрытие.

При нагреве в колонне ПЭМ с 20 до 200°C покрытия Mo-Y-Si-B 3, в исходном состоянии содержащим фазы $h\text{-MoSi}_2$, $t\text{-MoB}$, $\alpha\text{-MoB}$, наблюдалось изменение формы кристаллитов с вытянутой на округлую, при этом размер кристаллитов во всех случаях находился в пределах

3–5 нм (рис. 9). Дальнейшее увеличение температуры с 200 до 600°C не приводило к изменениям в структуре, что также подтверждается показателем FWHM (Full Width at Half Maximum): значения практически не изменяются в этом диапазоне температур (рис. 10).

При увеличении температуры до 800°C для обнаруженных структурных составляющих на элек-

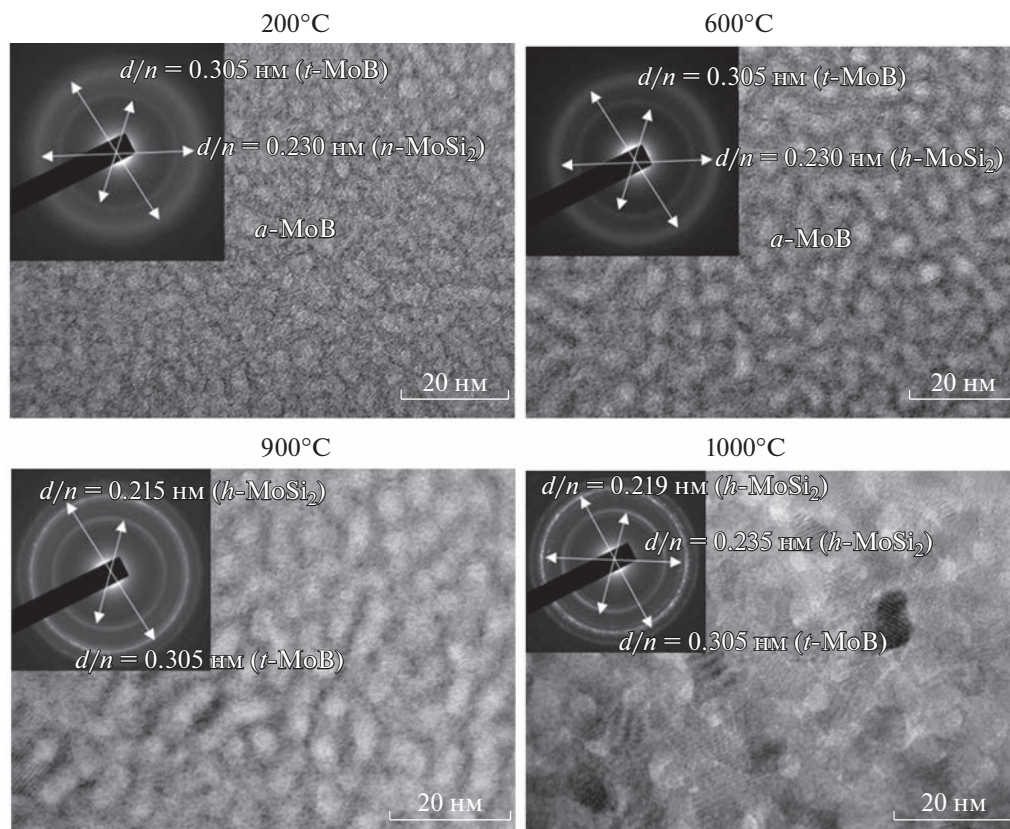


Рис. 9. Светлопольные изображения структуры и электронограммы покрытия 3 при температурах 200, 600, 900 и 1000°C.

тронограммах наблюдаются новые рефлекссы с $d/n = 0.305$, 0.268 , 0.215 и 0.186 нм, что соответствует значениям t -MoB ($d/n = 0.305$ и 0.272 нм) и h -MoSi₂ ($d/n = 0.219$ и 0.188 нм). При 900°C на электронограмме покрытия 3 выявлялись основные узкие рефлекссы с межплоскостными расстояниями 0.337 , 0.215 и 0.186 нм, относящимися к гексагональной фазе h -MoSi₂, и отражения с $d/n = 0.305$ и 0.268 нм, соответствующее t -MoB. При увеличении температуры до 1000°C наблюдалась интенсивная рекристаллизация покрытия (рис. 9). На электронограммах выявлялись узкие кольца и точечные отражения от линий (101), (110), (003) и (112) фазы h -MoSi₂ ($d/n = 0.340$, 0.235 , 0.219 и 0.188 нм) и линий (101) и (103) фазы t -MoB ($d/n = 0.305$ и 0.269 нм). После охлаждения в покрытии преимущественно присутствуют кристаллиты h -MoSi₂ с межплоскостным расстоянием $d/n = 0.336$ нм. На светлопольных изображениях выявляются разупорядоченные области, подтверждающие наличие следов аморфной фазы a -MoB. Состав покрытия после нагрева, по данным ЭДС, был близок к исходному: 28 ат. % Mo, 49 ат. % Si, 18 ат. % Y и 5 ат. % Ni. Концентрация никеля в покрытии практически не измени-

лась, что свидетельствует об отсутствии выраженной диффузии никеля в покрытие при нагреве.

Таким образом, для базового покрытия Mo–Si–B при 900°C наблюдался фазовый переход гексагональной фазы h -MoSi₂ в тетрагональную t -MoSi₂, а также кристаллизация фазы MoB. В то же время, покрытие Mo–Y–Si–B сохраняло свой фазовый состав (h -MoSi₂, t -MoB, a -MoB) до 1000°C включительно. Таким образом, введение иттрия в состав покрытий Mo–Si–B, приводит к росту их термической стабильности. Диффузии никеля в процессе нагрева покрытий Mo–Si–B и Mo–Y–Si–B не наблюдалось.

3.5. Термическая стабильность: исследование структуры после вакуумных отжигов

Внешний вид покрытий 1 и 3 после отжигов при 600°C не изменялся по сравнению с исходным состоянием. В случае покрытий Mo–Si–B на подложках из Ni, после вакуумных отжигов при температуре 800°C наблюдалось растрескивание и частичное отслоение (рис. 11а). В зоне сохранившегося покрытия присутствовали выемки круглой формы. На РЭМ изображениях выявляются зоны: 1, соответствующая покрытию, содер-

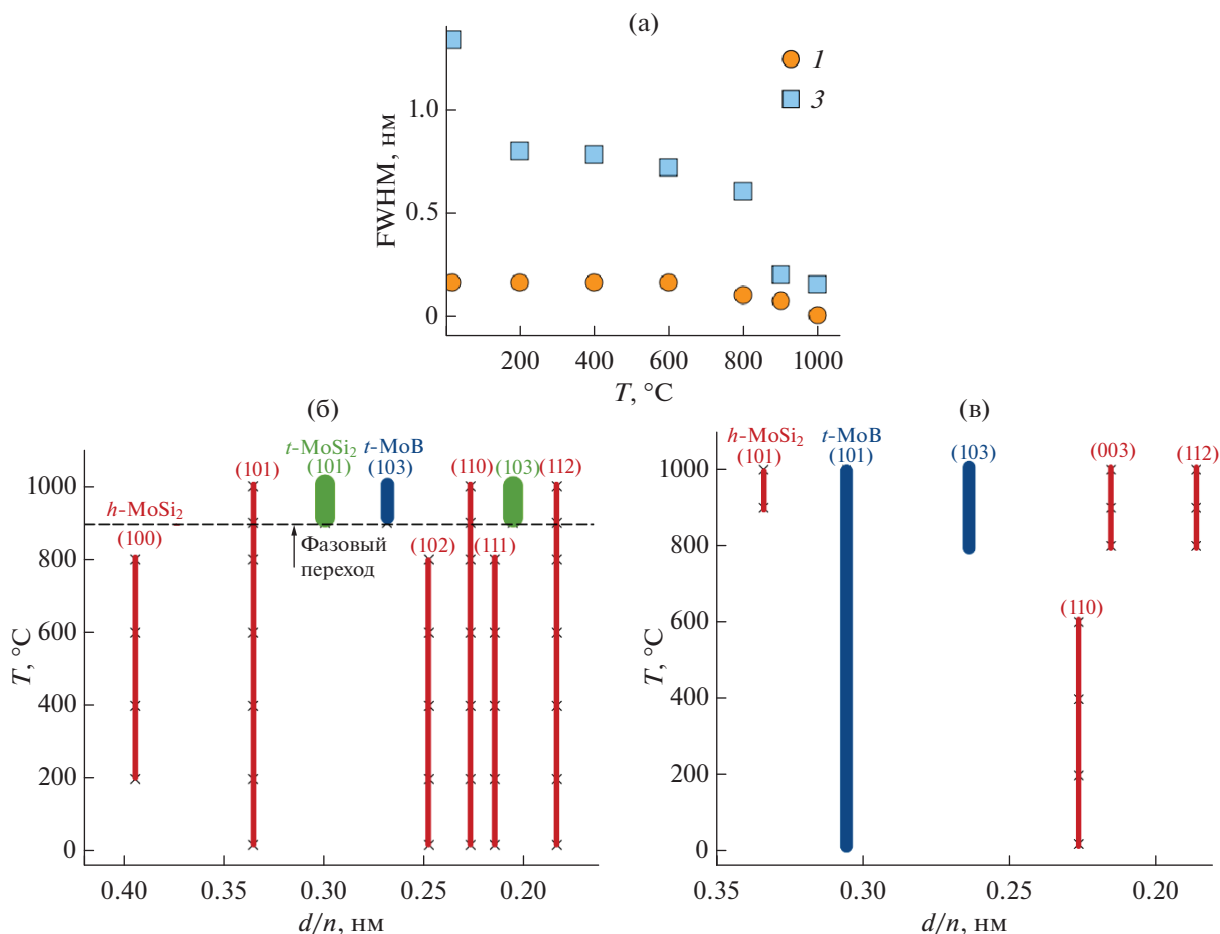


Рис. 10. Температурные зависимости: параметра FWHM (расчет по линии с $d/n = 0.215$ нм) для покрытий 1 и 3 (а), межплоскостных расстояний, определенных из электронограмм, для покрытий 1 (б) и 3 (в).

жащая 56 ат. % Si, 31 ат. % Mo, 13 ат. % B; 2, сформировавшаяся в результате диффузии Ni в покрытие с высокой концентрацией материала подложки: 27 ат. % Si, 11 ат. % Mo и 63 ат. % Ni.

При исследовании поверхности покрытия Mo–Y–Si–B, трещин и отслоений выявлено не было (рис. 11б). По данным ЭДС отожженное при 800°C покрытие Mo–Y–Si–B 3 имело следующий состав: 20 ат. % Si, 20 ат. % Mo, 4 ат. % B, 9 ат. % Y и 47 ат. % Ni. Локальных участков диффузии никеля не наблюдалось. Относительно высокая концентрация никеля может быть связана как с малой толщиной покрытия, в результате чего на результат измерения состава покрытия оказывает влияние Ni-подложка, так и с диффузией никеля. Отметим, что концентрация никеля в покрытии Mo–Y–Si–B на 25% ниже содержания никеля для базового покрытия Mo–Si–B. При 1000°C характер распределения элементов не изменялся. Таким образом, введение Y приводит к росту диффузионно-барьерных свойств покрытий Mo–Si–B, что хорошо соотносится с данными оптиче-

ской эмиссионной спектроскопии после отжигов покрытий на воздухе (раздел 3.3).

Для более подробного изучения процессов рекристаллизации и диффузии элементов подложки в покрытие в процессе нагрева были проведены исследования методом РФА после вакуумных отжигов образцов при температурах 600, 800 и 1000°C. Рентгенограммы покрытий Mo–Si–B и Mo–Y–Si–B представлены на рис. 12.

На дифрактограммах покрытия Mo–Si–B помимо пика от материала подложки fcc-Ni (ICDD 04-0850), выявлялись пики в положениях $2\theta = 22.3^\circ, 39.1^\circ, 41.7^\circ$ и 45.5° , связанные с отражениями от плоскостей (100), (110), (111) и (200) гексагональной фазы h-MoSi₂ (рис. 12а). Отметим, что покрытие Mo–Si–B было текстурировано. Размер кристаллитов фазы h-MoSi₂ (100) составил 35 нм. При 600°C изменений в структуре покрытия не наблюдалось. После вакуумных отжигов при 800°C наблюдалось выделение тетрагональной фазы t-MoB. Увеличение температуры до

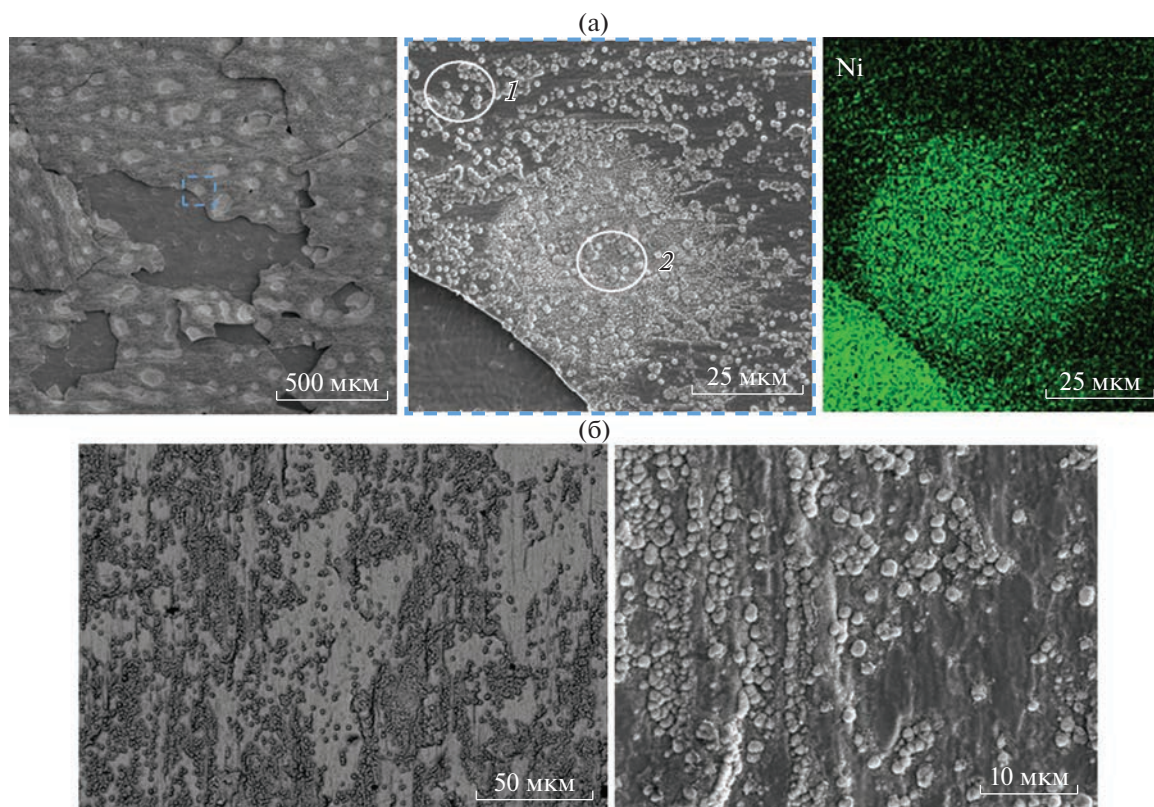


Рис. 11. Данные РЭМ-ЭДС исследований поверхности покрытий 1 (а) и 3 (б), после вакуумного отжига при температуре 800°C (подложка Ni-фольга, время осаждения 10 мин).

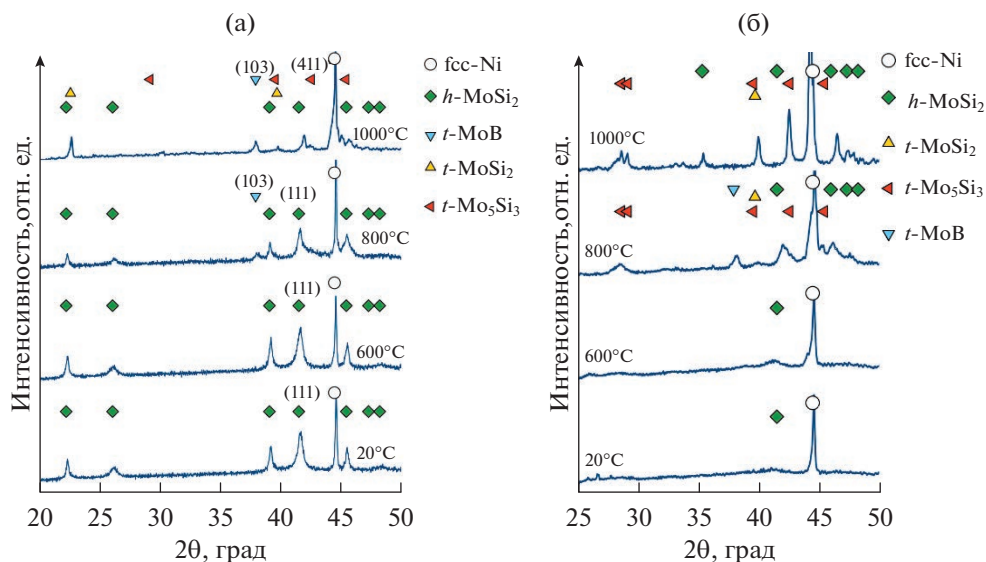


Рис. 12. Рентгенограммы покрытий 1 (а), 3 (б), нанесенных на Ni-фольгу в течение 10 мин, после вакуумных отжигов при температурах 20, 600, 800 и 1000°C.

1000°C привело к образованию тетрагональных фаз $t\text{-MoSi}_2$ и $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ (ICDD 34-0371).

Таким образом, по данным РФА, для покрытий Mo-Si-B наблюдалась кристаллизация фазы

MoB при температуре 800°C. Увеличение температуры до 1000°C сопровождалось фазовым переходом гексагональной фазы $h\text{-MoSi}_2$ в тетрагональную $t\text{-MoSi}_2$. Причем в покрытии Mo-Si-B,

наблюдалось также образование тетрагональной фазы $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$.

На дифрактограмме покрытия Mo-Y-Si-B в исходном состоянии помимо пика от материала подложки $c\text{-Ni}$, наблюдался широкий пик в положении $2\Theta = 41.5^\circ$, соответствующий фазе $h\text{-MoSi}_2$. Повышение температуры до 600°C не приводило к изменениям в структуре. После вакуумных отжига при 800 и 1000°C наблюдалось выделение тетрагональных фаз $t\text{-MoB}$, $t\text{-MoSi}_2$ и $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$. Важно отметить, что исходная фаза $h\text{-MoSi}_2$ также сохранялась при 1000°C , о чем свидетельствует пик в положении $2\Theta = 37^\circ$ (рис. 126).

Некоторые отличия описанных результатов от данных ПЭМ могут быть объяснены более длительным нахождением образцов при высоких температурах в процессе вакуумного отжига. Времени изотермических выдержек в обоих экспериментах было близким и составляло около 30 мин, но скорость нагрева существенно отличалась: $10\text{--}15$ град/мин — отжиг в вакууме, 100 град/мин — нагрев в колонне ПЭМ (значение определяется требованиями по эксплуатации нагревающего держателя).

ВЫВОДЫ

В данной работе методом магнетронного распыления в режиме постоянного тока были получены покрытия Mo-Si-B и Mo-Y-Si-B на подложках из никеля. Концентрация иттрия в покрытиях варьировалась с помощью металлических сегментов, расположенных в зоне распыления мишени $\text{MoSi}_2\text{--}10\%\text{MoB}$. Все покрытия характеризовались равномерным распределением элементов по толщине. Использование 2 и 4-х сегментов иттрия привело к увеличению концентрации иттрия с 0 до 4 и 7 ат. %, соответственно. Базовое покрытие Mo-Si-B характеризовалось столбчатой структурой с зернами гексагональной фазы $h\text{-MoSi}_2$ размером 50 нм. Дальнейшее увеличение концентрации Y до 4 ат. % приводило к снижению размера зерна $h\text{-MoSi}_2$ до 10 нм и повышению объемной доли аморфной фазы. Увеличение концентрации Y до 7 ат. % привело к формированию покрытий с высоким содержанием аморфной фазы $a\text{-MoB}$, с расположенными в ней нанокристаллитами фаз $h\text{-MoSi}_2$ и $t\text{-MoB}$.

После отжига на воздухе при температуре 700°C толщины оксидных слоев для покрытий были близки и составили 0.2 ± 0.1 мкм. При температурах 800 , 900 и 1000°C базовое покрытие Mo-Si-B характеризовалось максимальной толщиной оксидного слоя: 1.2 , 1.4 и 1.3 мкм, соответственно. Введение в состав Mo-Si-B оптимального количества иттрия (4 ат. %) привело к снижению толщины оксидной пленки в 6 раз при температуре 800°C и в 3 раза при 900 и 1000°C .

В покрытиях Mo-Y-Si-B при нагреве на воздухе выявлено образование поверхностных оксидных слоев на основе Y_2O_3 , препятствующих дальнейшему проникновению атомов кислорода в глубь материала. Покрытие с максимальной концентрацией иттрия при $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ имело наилучшие диффузионно-барьерные свойства благодаря повышенной объемной доле аморфной фазы, изолирующей расположенные в ней нанокристаллиты.

При нагреве ламелей покрытий в колонне ПЭМ для базового образца Mo-Si-B при 900°C наблюдался фазовый переход гексагональной фазы $h\text{-MoSi}_2$ в тетрагональную $t\text{-MoSi}_2$, а также кристаллизация фазы $t\text{-MoB}$. В то же время, покрытие Mo-Y-Si-B сохраняло свой фазовый состав ($h\text{-MoSi}_2$, $t\text{-MoB}$, $a\text{-MoB}$) до 1000°C включительно.

Таким образом, введение 4–7 ат. % иттрия в состав покрытий Mo-Si-B приводит к росту их жаростойкости, диффузионно-барьерных свойств и термической стабильности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Q.Y. et al. // Surf. Coatings Technol. 2020. V. 402. P. 126310. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.126310>
2. Khorram A., Davoodi Jamaloei A., Sepehrnia R. // Optik (Stuttg). 2022. V. 264. P. 169407. <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2022.169407>
3. Mignanelli P.M., Jones N.G., Perkins K.M. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 621. P. 265–271. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2014.10.071>
4. Montazeri S., Aramesh M., Rawal S. et al. // Wear. 2021. V. 474–475. № 203759. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2021.203759>
5. Sato A., Chiu Y.L., Reed R.C. // Acta Mater. V. 59. № 1. P. 225–240. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2010.09.027>
6. Tan Y. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 881. № 160581. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.160581>
7. Wang T. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 879. P. 160412. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.160412>
8. Xie Y., Wang M. // J. Alloys Compd. 2009. V. 480. № 2. P. 454–461. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2009.01.100>
9. Xu Y., Li W., Yang X. // Corros. Sci. 2022. V. 196. P. 110033. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2021.110033>
10. Döleker K.M. et al. // Surf. Coatings Technol. 2021. V. 412. P. 127069. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127069>

11. Zheng Y. et al. // J. Manuf. Process. 2022. V. 79. P. 510–519. <https://doi.org/10.1016/J.JMAPRO.2022.04.070>
12. Günen A. et al. // Surf. Coatings Technol. 2017. V. 311. P. 374–382. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.12.097>
13. Seo D., Sayar M., Ogawa K. // Surf. Coatings Technol. 2012. V. 206. № 11–12. P. 2851–2858. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.12.010>
14. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Novikov A.V., Sagalova T.B. et al. // Phys. Metals Metallogr. 2017. V. 118. № 1136–1146. <https://doi.org/10.1134/S0031918X17110059>
15. Lange A., Heilmaier M., Sossamann T.A., Perepezko J.H. // Surf. Coatings Technol. 2015. V. 266. P. 57–63. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.02.015>
16. Lu-Steffer O.J., Sakidja R., Bero J., Perepezko J.H. // Surf. Coatings Technol. 2012. V. 207. P. 614–619. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2012.08.011>
17. Su L., Lu-Steffer O., Zhang H., Perepezko J.H. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 337. P. 38–44. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.02.061>
18. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Bondarev A.V., Shtansky D.V., Levashov E.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51(5). P. 794–802.
19. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Potanin A.Y. et al. // Surf. Coatings Technol. 2020. V. 403. P. 126373. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.126373>
20. Terent'eva V.S., Zhestkov B.E. // Russ. J. Phys. Chem. B 2009. V. 3. № 3. P. 391–396. <https://doi.org/10.1134/S1990793109030087>
21. Kudryashov A.E., Lebedev D.N., Potanin A.Y., Levashov E.A. // Surf. Coatings Technol. 2018. V. 335. P. 104–117. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.12.025>
22. Kiryukhantsev-Korneev P.V. et al. // Lett. Mater. 2020. V. 10. № 4. P. 371–376. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-4-371-376>
23. Zan X. et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. V. 29. № 4. P. 505–508.
24. Guo Z. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 5. P. 2153–2161.
25. Majumdar S. et al. // Metall. Mater. Trans. A. 2013. V. 44. P. 2243–2257.
26. Lawal J. et al. // Surface and Coatings Technology, 2017. V. 310. P. 59–69.
27. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D. et al. // Surf. Coatings Technol. 2022. V. 442. P. 128141. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128141>
28. Kiryukhantsev-Korneev F.V. // Russ. J. Non-Ferrous Met. 2014. V. 55. № 5. P. 494–504. <https://doi.org/10.3103/S1067821214050137>
29. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Loginov P.A. et al. // Coatings. 2022. V. 12. P. 1570. <https://doi.org/10.3390/coatings12101570>
30. Yang J. et al. // Intermetallics. 2022. V. 148. P. 107649. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2022.107649>
31. Yang F. et al. // Surf. Coatings Technol. 2022. V. 445. P. 128746. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128746>
32. Musil J. // Surf. Coatings Technol. 2012. V. 207. P. 50–65. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2012.05.073>