

УДК 669.867; 621.793.182; 621.534.762; 620.17; 620.18

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-93-104

Структура, механические свойства и жаростойкость покрытий MoSi_2 , MoSiB и MoSiB/SiBC

© 2018 г. **Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Ю. Потанин**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 21.05.18 г., доработана 29.06.18 г., подписана в печать 02.07.18 г.

Методом магнетронного напыления получены однослойные покрытия MoSi_2 , MoSiB и многослойные MoSiB/SiBC . Структура покрытий исследована с применением рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Механические свойства покрытий определены с помощью метода нанометрирования. Исследованы термическая стабильность покрытий в диапазоне температур 600–1200 °С и жаростойкость при нагреве до 1500 °С. Установлено, что однослойные покрытия MoSiB обладают твердостью 27 ГПа, модулем упругости 390 ГПа и упругим восстановлением 48 %, а также могут кратковременно сопротивляться окислению до температуры 1500 °С включительно, что обусловлено формированием на их поверхности защитной пленки на основе SiO_2 . Покрытия MoSi_2 имеют твердость, сравнимую с твердостью покрытий MoSiB , но несколько уступают им по жаростойкости. Многослойные покрытия MoSiB/SiBC характеризовались твердостью 23–27 ГПа и жаростойкостью, ограниченной 1500 °С, но при этом обладали более высокими упругопластическими характеристиками по сравнению с MoSiB .

Ключевые слова: MoSi_2 , MoSiB , многослойные покрытия MoSiB/SiBC , CBC, горячее прессование, магнетронное напыление, твердость, жаростойкость, термическая стабильность.

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник Научно-учебного центра CBC, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, науч. сотрудник Научно-учебного центра CBC НИТУ «МИСиС». E-mail: a.potinin@inbox.ru.

Для цитирования: Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Потанин А.Ю. Структура, механические свойства и жаростойкость покрытий MoSi_2 , MoSiB и MoSiB/SiBC // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 93–104.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-93-104.

Kiryukhantsev-Korneev F.V., Potanin A.Yu.

Structure, mechanical properties and oxidation resistance of MoSi_2 , MoSiB and MoSiB/SiBC coatings

Magnetron sputtering was used to obtain single-layer MoSi_2 , MoSiB and multilayer MoSiB/SiBC coatings. Coating structures were studied using X-ray phase analysis, scanning electron microscopy and glow discharge optical emission spectroscopy. Mechanical properties of the coatings were determined by nanoindentation. The coatings were tested for oxidation resistance and thermal stability at temperatures between 600 °C and 1200 °C. It was found that single-layer MoSiB coatings have a hardness of 27 GPa, elasticity modulus of 390 GPa and elastic recovery of 48 % and exhibit short-term oxidation resistance up to 1500 °C inclusive due to a SiO_2 -based protective film formed on their surfaces. MoSi_2 coatings have hardness comparable to that of MoSiB but slightly lower oxidation resistance. Multilayer MoSiB/SiBC coatings feature 23–27 GPa hardness and oxidation resistance limited to 1500 °C, but at the same time they have higher elastoplastic properties as compared to MoSiB .

Keywords: MoSi_2 , MoSiB , multilayer MoSiB/SiBC coatings, SHS, hot pressing, magnetron sputtering, hardness, oxidation resistance, thermal stability.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Tech.), Leading research scientist of the Scientific-educational center SHS, Associate professor of the Department of powder metallurgy and functional coatings, NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr. 4). E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Potinin A.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Research scientist of the Scientific-educational center SHS, NUST «MISIS». E-mail: a.potinin@inbox.ru.

Citation: Kiryukhantsev-Korneev F.V., Potanin A.Yu. Struktura, mekhanicheskie svoistva i zharostoikost' pokrytii MoSi_2 , MoSiB i MoSiB/SiBC . *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funks. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 93–104.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-93-104.

Введение

Дисилицид молибдена является ведущим материалом в семействе ультравысокотемпературной керамики из-за высоких температуры плавления (2050 °C) и теплопроводности (53 Вт·м⁻¹·град⁻¹), довольно низкого коэффициента теплового расширения (8·10⁻¹ °C⁻¹), значительной прочности при температурах выше 1000 °C, а также относительно высоких жаростойкости (до 1700 °C) и твердости (16 ГПа) [1].

Введение добавки бора в силицид молибдена позволяет повысить его жаростойкость и стойкость к термоциклированию [2, 3]. Керамические материалы системы MoSiB являются перспективными для нанесения в качестве защитных покрытий в аэрокосмической технике и энергетическом машиностроении.

Покрытия MoSiB могут быть получены различными методами: детонационным [4], плазменным или газопламенным сверхзвуковым напылением [5], путем диффузионного насыщения [3, 6], по шликерно-обжиговой технологии [7], электролизом расплава солей [8], электроискровым легированием [9], а также способом, комбинирующим осаждение Mo с последующим диффузионным насыщением Si и B [10, 11]. Перспективным для нанесения покрытий MoSiB является метод магнетронного напыления, обладающий неоспоримыми преимуществами, такими, как низкая шероховатость получаемых покрытий и незначительное изменение геометрических размеров подложки [12, 13], невысокая дефектность и малая пористость покрытий [14, 15], высокая адгезия к подложке при использовании интенсивного ионного травления [16–18], гибкое регулирование различных структурных состояний материала за счет варьирования параметров распыления [19], универсальность по отношению к используемым подложкам [19–23] и возможность получения многокомпонентных покрытий с равномерным распределением элементов по толщине покрытий [15, 17, 21, 24–25].

Дополнительные преимущества в технологии магнетронного напыления могут быть достигнуты при использовании в качестве катодов многокомпонентных керамических материалов, полученных по технологии силового СВС-компактирования. В этом случае формирование покрытия происходит из единого атомарного потока, содержащего все основные элементы.

Ранее с применением СВС-катодов MoSiB были получены покрытия, обладающие твердостью 32 ГПа, упругим восстановлением 66 %, хорошими трибологическими свойствами и жаростойкостью до 1300 °C [26, 27]. Было показано, что жаростойкость покрытий повышается пропорционально содержанию Si, что связано с образованием на их поверхности плотных защитных оксидных слоев на основе Si—O, препятствующих дальнейшей диффузии кислорода в глубь материала. С целью повышения жаростойкости было апробировано легирование покрытий MoSiB алюминием [28].

Еще одним из способов повышения жаростойкости покрытий является формирование многослойных структур, содержащих помимо слоев основного материала дополнительные слои кремния или его соединений (SiC, SiCN, Si₃N₄). Известны многослойные покрытия, такие как ZrB₂/SiC [29], которые устойчивы к окислению в течение более 300 ч при $t = 900$ °C и 217 ч при 1500 °C. В работе [30] магнетронным напылением были изготовлены покрытия BC_x/SiC с периодом 22 нм, окисления которых не наблюдалось до температуры 1200 °C, в то время как для однослойного BC_x имело место полное окисление уже при 700 °C. Механизм повышения жаростойкости покрытий при добавлении Si-содержащих слоев тот же, что и при легировании их кремнием. Введение дополнительных Si-содержащих слоев позволяет повысить термическую стабильность покрытий [31].

В настоящей работе в качестве Si-содержащего слоя были выбраны ранее полученные покрытия в системе Si—B—C—(N) [32], характеризующиеся твердостью 20 ГПа, модулем упругости 210 ГПа, упругим восстановлением 53 %, а также жаростойкостью выше 1200 °C.

Целью данной работы являлось сравнительное исследование структуры, механических свойств, жаростойкости и термической стабильности покрытий MoSi₂, MoSiB и MoSiB/SiBC, полученных методом магнетронного напыления.

Методика эксперимента

Покрытия были нанесены с помощью магнетронного напыления. Распыляемая керамическая мишень MoSiB состава, ат. %: 35Mo—60Si—5B, диаметром 120 мм и толщиной 6 мм была изготовлена путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием экзотермических смесей порошков молибдена, кремния и

бора по аналогии с методикой [33]. Мишень SiBC состава, ат.‰: 70Si—25B—5C, диаметром 120 мм и толщиной 10 мм была получена по технологии горячего прессования на установке DSP-515 SA («Dr. Fritsch», Германия) [32]. Мишень MoSi₂ была получена также путем горячего прессования смеси элементных порошков кремния и молибдена в соотношении, ат.‰: 33Mo—67Si.

В качестве подложек использовались пластины оксида алюминия марки ВК-100-1 (поликор) размером от 5×5×1 до 10×20×1 мм. Подложки перед нанесением покрытия были подвергнуты очистке в изопропиловом спирте на установке УЗДН-2Т с рабочей частотой 22 кГц в течение 5 мин. Перед началом осаждения покрытий также производилась очистка подложек в вакууме с помощью ионного источника щелевого типа (ионы Ag⁺, 2кэВ) в течение 20—27 мин.

Однослойные покрытия были осаждены при следующих условиях: расстояние между подложкой и мишенью 80 мм, остаточное давление 10⁻³ Па, рабочее давление в вакуумной камере 0,1—0,2 Па. В качестве рабочего газа использовался Ar (99,993 %). Ток и напряжение на магнетроне с помощью источника питания Pinnacle+ («Advanced Energy», USA) поддерживались постоянными на уровне 2 А и 500 В, время осаждения составляло 40 мин. В случае мишени MoSi₂ ток не превышал 1 А, а напряжение — 600 В, что было связано с ее низкой проводимостью вследствие повышенной пористости.

Многослойные покрытия MoSiB/SiBC были изготовлены по схеме, представленной на рис. 1. Держатель с подложками непрерывно вращался со

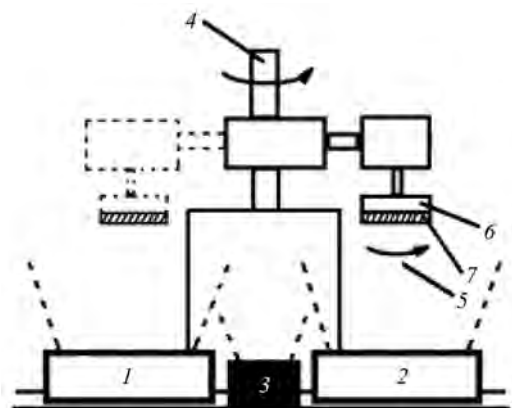


Рис. 1. Схема магнетронного напыления покрытий MoSiB/SiBC

1 — мишень MoSiB; 2 — мишень SiBC; 3 — ионный источник; 4 и 5 — оси вращения; 6 — держатель подложек; 7 — подложка

скоростью 10 об/мин и позиционировался попеременно напротив мишеней MoSiB и SiBC. Время позиционирования подложек над мишенью MoSiB составило 2 мин, а над SiBC — 2, 4 и 8 мин. Ток и напряжение на магнетроне с мишенью MoSiB составляли 2 А и 500 В (блок питания Pinnacle+), а для мишени SiBC — 0,5 А и 500 В (лабораторный трансформатор).

Распределение элементов по толщине определялось с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 («Horiba Jobin Yvon», Франция) [34]. Структура покрытий изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа S-3400 («Hitachi», Япония), оснащенного приставкой Noran-7 Thermo для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре Advance D8 Bruker с использованием монохроматизированного CuK_α-излучения. Твердость (*H*), модуль упругости (*E*) и упругое восстановление (*W*) оценивались с помощью прецизионного нанотвердомера Nano-hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария), оснащенного индентором Берковича, при нагрузке 5 мН. Метод наноиндентирования детально описан в работе [35]. Для определения жаростойкости покрытий их отжигали на воздухе в муфельной печи SNOL 3.3.2/1200 в интервале температур 600—1200 °С с выдержкой в течение 1 ч.

На следующем этапе были проведены эксперименты по термоциклированию. Образцы покрытий помещали в печь, предварительно разогретую до 1000 °С или 1200 °С. Спустя 5 мин их вынимали и охлаждали на воздухе в течение 7 мин до комнатной температуры, после чего цикл повторялся. После каждых 10, 20, 50 и 100 циклов образцы исследовали. Кроме того, для покрытий, показавших наиболее высокую жаростойкость, проводились кратковременные отжиги (время изотермической выдержки 10 мин, скорость нагрева 10 град/мин) при 1500 °С в печи Naberterm LHT 02/17. Отожженные образцы были исследованы с применением перечисленных выше методов.

Результаты и их обсуждение

Состав

Элементный состав покрытий был определен с помощью методов ОЭСТР и ЭДС. Согласно данным ОЭСТР все элементы в однослойных образцах

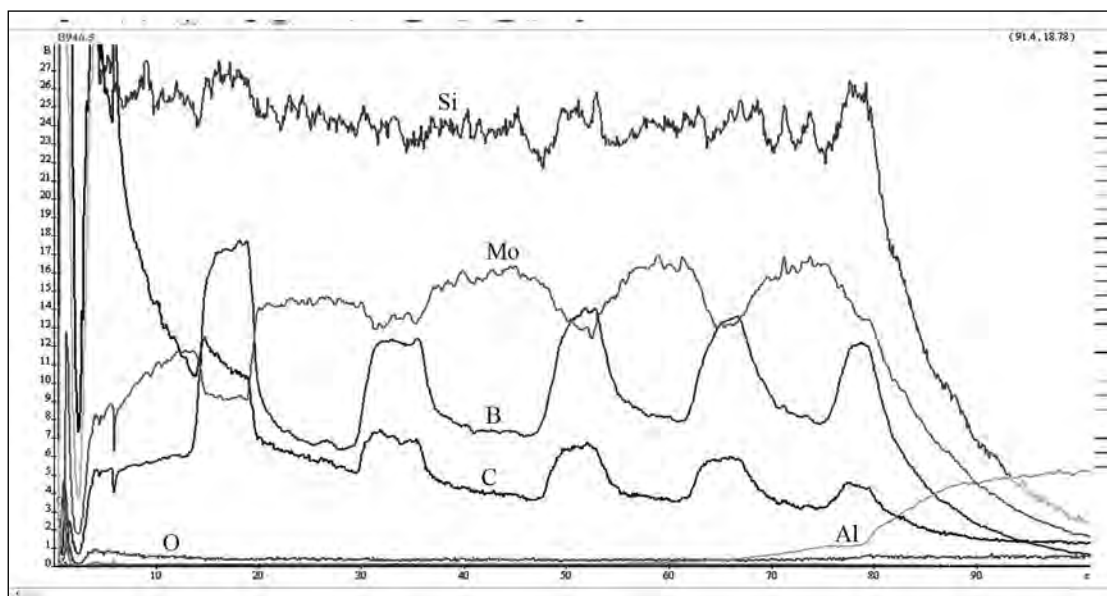


Рис. 2. Элементный профиль покрытия MoSiB/SiBC, полученного в режиме 2/4

были распределены равномерно по их толщине. Помимо основных элементов Mo, Si и B в покрытиях присутствовали кислород и углерод (суммарно менее 1 ат.%). На элементных ОЭСТР-профилях многослойных образцов четко прослеживались отдельные слои MoSiB и SiBC (рис. 2), средняя концентрация кислорода составляла менее 0,5 ат.%.

При исследовании покрытий методом ЭДС наблюдалось некоторое искажение результатов по бору, что связано с проблемами анализа легких элементов с помощью данного способа. Поэтому для корректировки данных ЭДС использовались результаты ОЭСТР. Покрытия MoSi₂ и MoSiB содержали, ат.%: 32Mo—68Si и 32Mo—64Si—4B соответственно. В многослойных покрытиях слои каждого состава соответствовали однослойным покрытиям MoSiB и SiBC [32].

Структура

Изображения поперечных изломов покрытий представлены на рис. 3. Образец MoSi₂ имел плотную малодефектную структуру, в которой отсутствовали столбчатые зерна, типичные для промышленно выпускаемых ионно-плазменных покрытий. Отметим, что полученные ранее покрытия MoSi₂ обладали выраженной колонной структурой [36], неблагоприятной с точки зрения механических свойств и жаростойкости [37]. Покрытия на основе силицида молибдена, описанные в работах [38—40], также характеризовались высоким уровнем шероховатости, пористости и

дефектности. Образец MoSiB по морфологическим особенностям принципиально не отличался от покрытия MoSi₂ (см. рис. 3). Отметим, что детальные исследования покрытий MoSiB показали, что они состоят из плотно упакованных столбчатых зерен с поперечным размером 40—200 нм [28].

На микрофотографиях многослойных покрытий MoSiB/SiBC, полученных в режиме регистрации обратнорассеянных электронов, четко видны слои MoSiB (более светлые) и SiBC (более темные). Толщина слоев SiBC возрастает пропорционально времени осаждения. Определенная на основе данных СЭМ суммарная толщина образцов MoSi₂ и MoSiB составляет 3,2 и 7,0 мкм соответственно. Различие в скорости роста покрытий может быть объяснено влиянием остаточной пористости на проводимость и скорость распыления мишеней (MoSi₂-мишень получена с помощью горячего прессования и имеет повышенную пористость, SiBC-мишень MoSiB обладает более высокой плотностью). Суммарная толщина многослойных образцов MoSiB/SiBC, полученных в режимах 2/2, 2/4 и 2/8 (см. таблицу), была равна 2,4, 3,2 и 4,4 мкм соответственно. Толщина слоев MoSiB во всех образцах многослойных покрытий составляла 390—420 нм, а толщина слоев SiBC — 100, 220 и 480 нм.

Шероховатость образцов MoSiB/SiBC, определенная на основе профилей поверхности, существенно не отличалась от шероховатости подложки

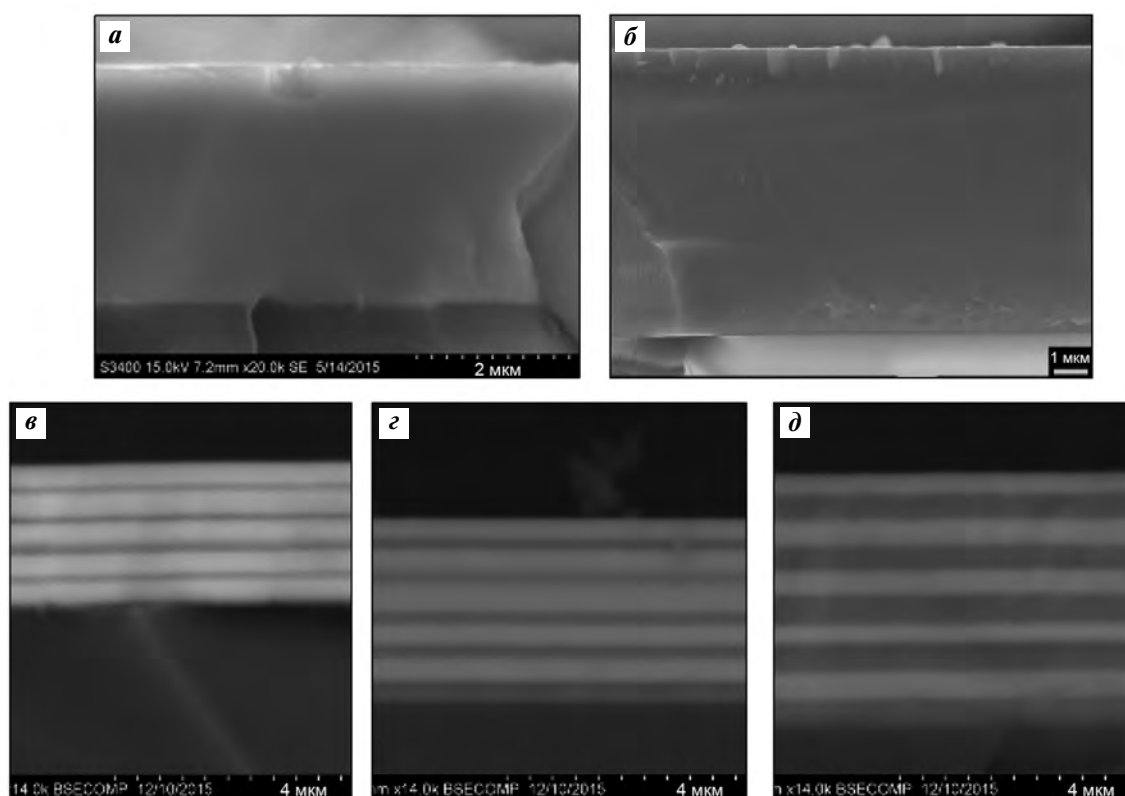


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии поперечных изломов покрытий MoSi_2 (а), MoSiB (б) и MoSiB/SiBC 2/2 (в), 2/4 (г) и 2/8 (д)

($R_a = 10$ нм) и составляла для всех исследованных покрытий $R_a = 11 \div 12$ нм, $R_z = 236 \div 286$ нм. Можно отметить, что в случае подавления столбчатого роста зерен покрытия, получаемые методом магнетронного распыления СВС-мишеней, как правило, наследуют рельеф подложки [41].

Согласно результатам РФА основной структурной составляющей всех исследованных образцов являлась гексагональная фаза MoSi_2 (рис. 4). Не-

которые ее линии были близки или накладывались на линии от подложки Al_2O_3 , но рефлексы при углах $2\theta = 22,2, 41,7$ и $45,5$ град свидетельствовали о присутствии фазы $h\text{-MoSi}_2$ (карточка JCPDS 00-017-0917). Покрытия MoSi_2 и MoSiB обладали выраженной текстурой в направлении (100). При переходе к многослойным покрытиям происходила смена преимущественной ориентировки с (100) на (111). Осаждение дополнительных слоев SiBC в многослойных образцах приводило к измельчению их структуры. В покрытии MoSiB размер кристаллитов фазы $h\text{-MoSi}_2$, рассчитанный по формуле Дебая—Шеррера из уширения линии (200), составлял ~ 37 нм, тогда как для образцов MoSiB/SiBC были получены значения 31–34 нм. Такой эффект связан с прерыванием роста зерен кристаллической фазы аморфными прослойками SiBC по аналогии с результатами [42].

Для получения дополнительной информации о кристаллических и аморфных фазах были проведены исследования методом рамановской спектроскопии. На спектрах покрытий выявлялись пики в положениях $\nu = 254$ и 393 см^{-1} , которые можно приписать фазе MoSi_2 [43].

Механические свойства изучаемых покрытий

Покрытие	H , ГПа	E , ГПа	W , %	H/E	H^3/E^2 , ГПа
MoSi_2	28	352	53	0,080	0,177
MoSiB	27	389	48	0,069	0,130
MoSiB/SiBC 2/2	24	313	56	0,077	0,141
MoSiB/SiBC 2/4	27	351	56	0,077	0,160
MoSiB/SiBC 2/8	23	301	53	0,076	0,134
Примечание. Дробная величина обозначает продолжительность (мин) осаждения соответствующих слоев покрытия.					

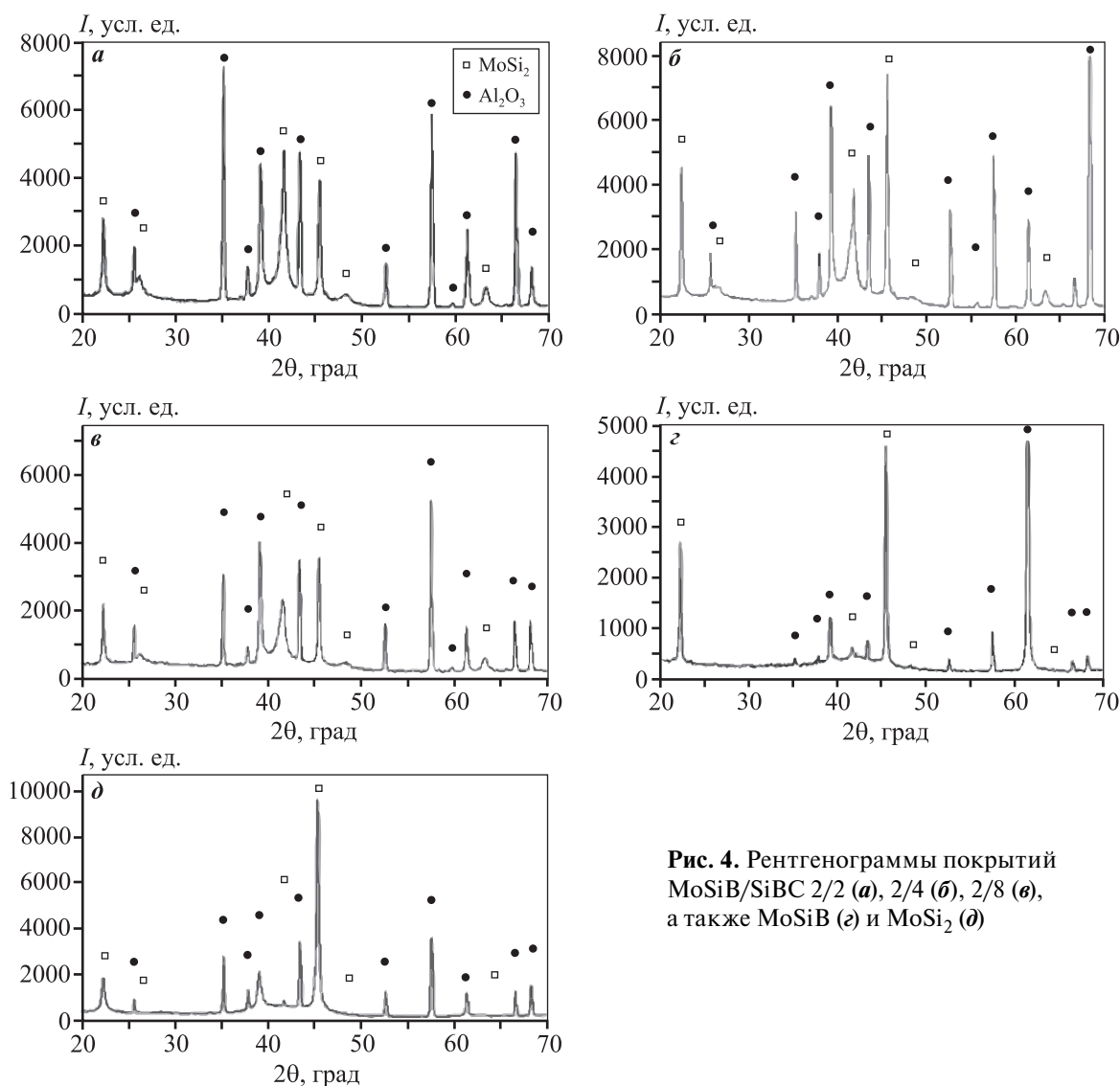


Рис. 4. Рентгенограммы покрытий MoSiB/SiBC 2/2 (**а**), 2/4 (**б**), 2/8 (**в**), а также MoSiB (**г**) и MoSi₂ (**д**)

Механические свойства

Твердость покрытия MoSi₂ составляла 28 ГПа (см. таблицу). Эта величина выше, чем имеющиеся в литературных источниках значения 12 ГПа [44] 10 ГПа [45] и 7 ГПа [46] для покрытий аналогичного состава. Высокая твердость полученных покрытий MoSi₂ может быть связана с их оптимальным составом, близким к стехиометрическому (соотношение атомных концентраций Si/Mo = 2,13), низкой концентрацией дефектов, а также высоким уровнем сжимающих напряжений. Кроме того, покрытие MoSi₂ характеризовалось высокими показателями модуля упругости $E \approx 350$ ГПа (более низкие его значения ~ 230 ГПа были получены в работе [44]) и упругого восстановления $W = 53\%$, а также индексом пластичности $H/E = 0,080$ и со-

противлением пластической деформации разрушения $H^3/E^2 = 0,177$ ГПа.

Введение бора в состав покрытий не привело к существенному снижению твердости, однако несколько снизило параметры W , H/E , H^3/E^2 (см. таблицу). Причиной может служить формирование в покрытиях MoSiB дополнительной аморфной фазы на основе MoB [28]. Надо, однако, заметить, что нанокристаллическим покрытиям MoB присущи достаточно высокие механические характеристики ($H = 27$ ГПа, $E = 330$ ГПа) [47]. Многослойные покрытия MoSiB/SiBC обладали следующими свойствами: $H = 23\div 27$ ГПа, $E = 301\div 351$ ГПа, $W = 53\div 56\%$, $H/E = 0,076\div 0,077$, $H^3/E^2 = 0,134\div 0,160$ ГПа.

Таким образом, по упругопластическим показателям они превосходили однослойные покрытия MoSiB.

Жаростойкость

Для оценки жаростойкости были проведены высокотемпературные отжиги покрытий на воздухе и последующие исследования с помощью методов РФА и СЭМ-ЭДС. Результаты экспериментов показали, что на поверхности покрытий MoSi_2 после выдержки в течение 1 ч при температуре 1200 °С формируется выраженный слой на основе оксида кремния толщиной $h = 620$ нм (рис. 5). Согласно данным СЭМ-ЭДС под ним находятся два слоя, в

которых концентрация кислорода соответствует уровню в неотожженном образце:

- плотный слой с $h = 2,2$ мкм ($\text{Mo/Si} = 0,46$);
- слой с повышенной пористостью и $h = 1,6$ мкм ($\text{Mo/Si} = 0,66$).

Верхний слой соответствует фазе MoSi_2 , а нижний представляет собой смесь двух фаз $\text{MoSi}_2 + \text{Mo}_5\text{Si}_3$. В покрытиях MoSiB , отожженных при тех же условиях, толщина оксидного слоя составила 150 нм, и разделения по слоям и заметных фазовых превращений в неокисленном слое не происходило (см. рис. 5).

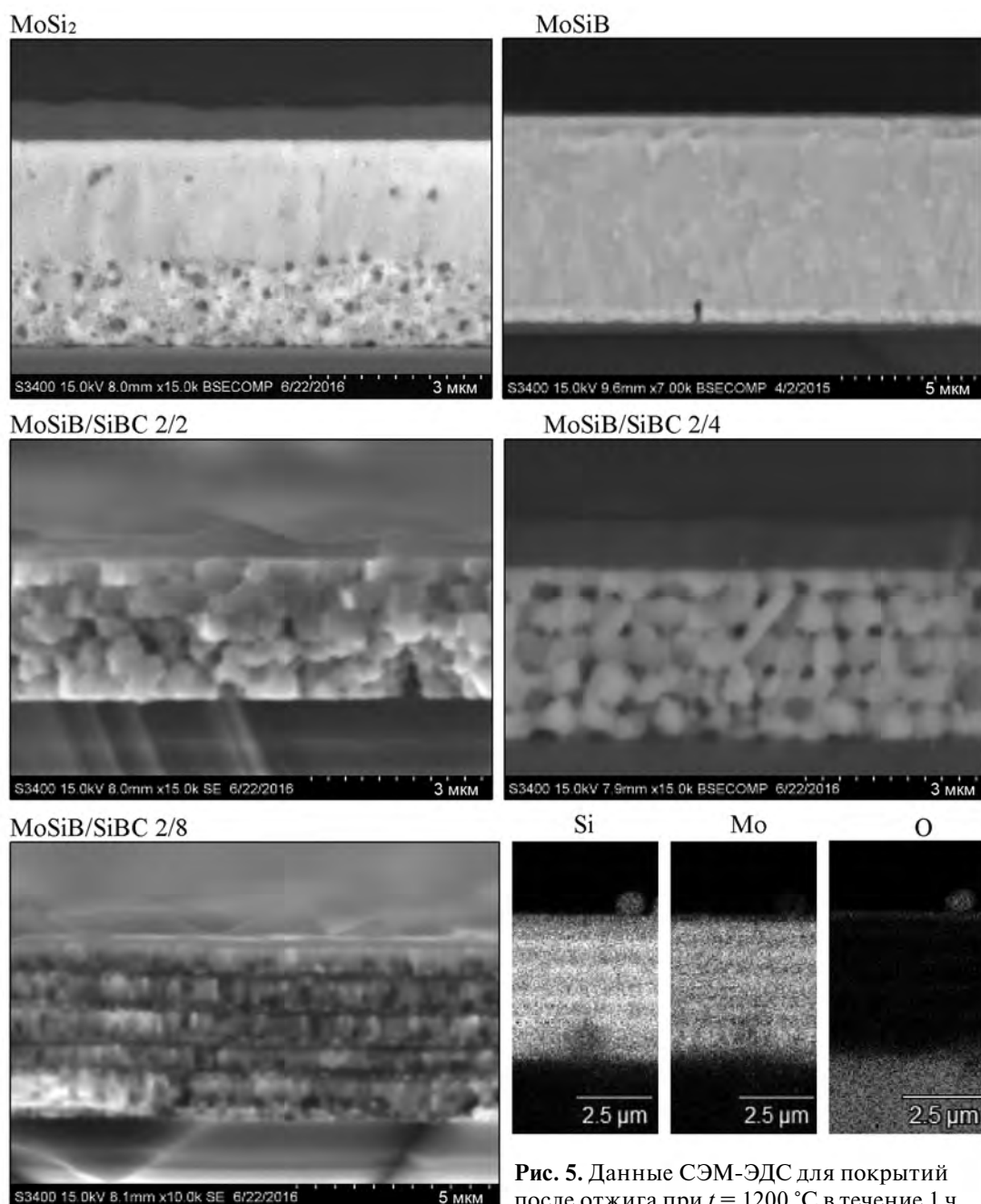


Рис. 5. Данные СЭМ-ЭДС для покрытий после отжига при $t = 1200$ °С в течение 1 ч

Поведение многослойных покрытий MoSiB/SiBC при нагреве сильно зависело от толщины прослоек SiBC. В образце MoSiB/SiBC 2/2 с минимальной толщиной слоя SiBC наблюдался ярко выраженный рост кристаллитов. Оцененный по микрофотографиям размер зерна фазы h -MoSi₂ составлял от 200 до 900 нм. Границы слоев, заметные в исходном состоянии (см. рис. 3), после отжига не обнаружены, что свидетельствует об относительно низкой термической стабильности структуры. Толщина оксидного слоя находилась на уровне 300 нм.

В покрытии MoSiB/SiBC 2/4 наблюдалась похожая структура, однако границы слоев MoSiB сохранялись. Четко видно (см. рис. 5), что размер зерна (200–800 нм) не превышает толщину слоя. Однако в этом случае слои SiBC не были обнаружены, вероятно вследствие взаимодействия со слоями MoSiB и/или диффузии атомов компонентов слоя к поверхности. Толщина оксидного слоя составляла около 800 нм (почти втрое выше, чем у образца MoSiB/SiBC 2/2), что косвенно подтверждает диффузию Si к поверхности с образованием слоя Si : O.

Для покрытий MoSiB/SiBC 2/8 слоистая структура, состоящая из слоев MoSiB и SiBC, сохранялась, а глубина окисления не превышала 160 нм. Внутри каждого слоя MoSiB происходило образование столбчатых зерен фазы дисилицида мо-

либдена. Высота колонных кристаллитов не превышала толщину слоя, а их диаметр составлял 150–200 нм.

Таким образом, из всех многослойных покрытий образец MoSiB/SiBC 2/8 имел наиболее высокие термическую стабильность и жаростойкость. Отжиги при температуре 1200 °С и суммарном времени выдержки 5 ч показали, что все исследованные образцы успешно сопротивляются окислению.

На рентгенограмме покрытия MoSiB (в статье не приводится), отожженного при 1200 °С, выявляются пики от подложки из оксида алюминия, а также от основной фазы h -MoSi₂ и фазы t -MoB. В покрытиях MoSiB/SiBC были обнаружены фазы t -MoSi₂ (карточка JCPDS 00-041-0612, 00-001-1193), t -Mo₅Si₃ (карточка JCPDS 00-017-0415), r -MoB₂ (карточка JCPDS 01-073-0704), а также SiO₂ (карточка JCPDS 00-048-0476) (рис. 6). Причем в покрытии с максимальной толщиной слоя SiBC выявлено формирование фазы на основе кремния (карточка JCPDS 00-026-1481).

Эксперименты по кратковременным отжигам при более высокой температуре (1500 °С) показали, что покрытие MoSi₂ значительно окисляется в этих условиях: толщина оксидного слоя SiO₂ на поверхности достигает 12,5 мкм, а неоxygenного слоя ~3,5 мкм. На поверхности образцов было

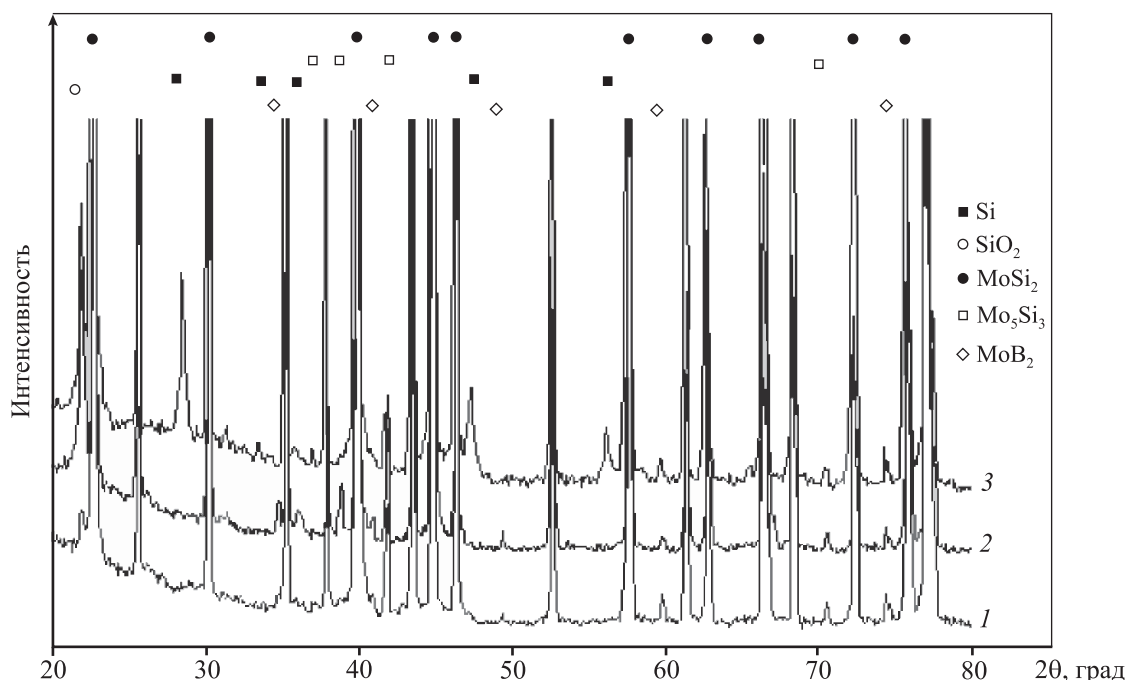


Рис. 6. Рентгенограммы покрытий MoSiB/SiBC 2/2 (1), 2/4 (2) и 2/8 (3) после отжига при $t = 1200$ °С

обнаружено большое количество участков, где на поперечных изломах выявлялся лишь слой оксида кремния на подложке из Al_2O_3 . Лучшие результаты показал образец MoSiB, который после отжига практически не окислился ($h = 0,5$ мкм), а также сохранил низкую дефектность.

Слоистая структура многослойных покрытий не сохранялась. Образцы MoSiB/SiBC 2/2 с наименьшей толщиной слоя SiBC быстро разрушались, хотя и были обнаружены участки, где имелись неокисленные области (рис. 7). Увеличение толщины покрытий и высоты слоя SiBC приво-

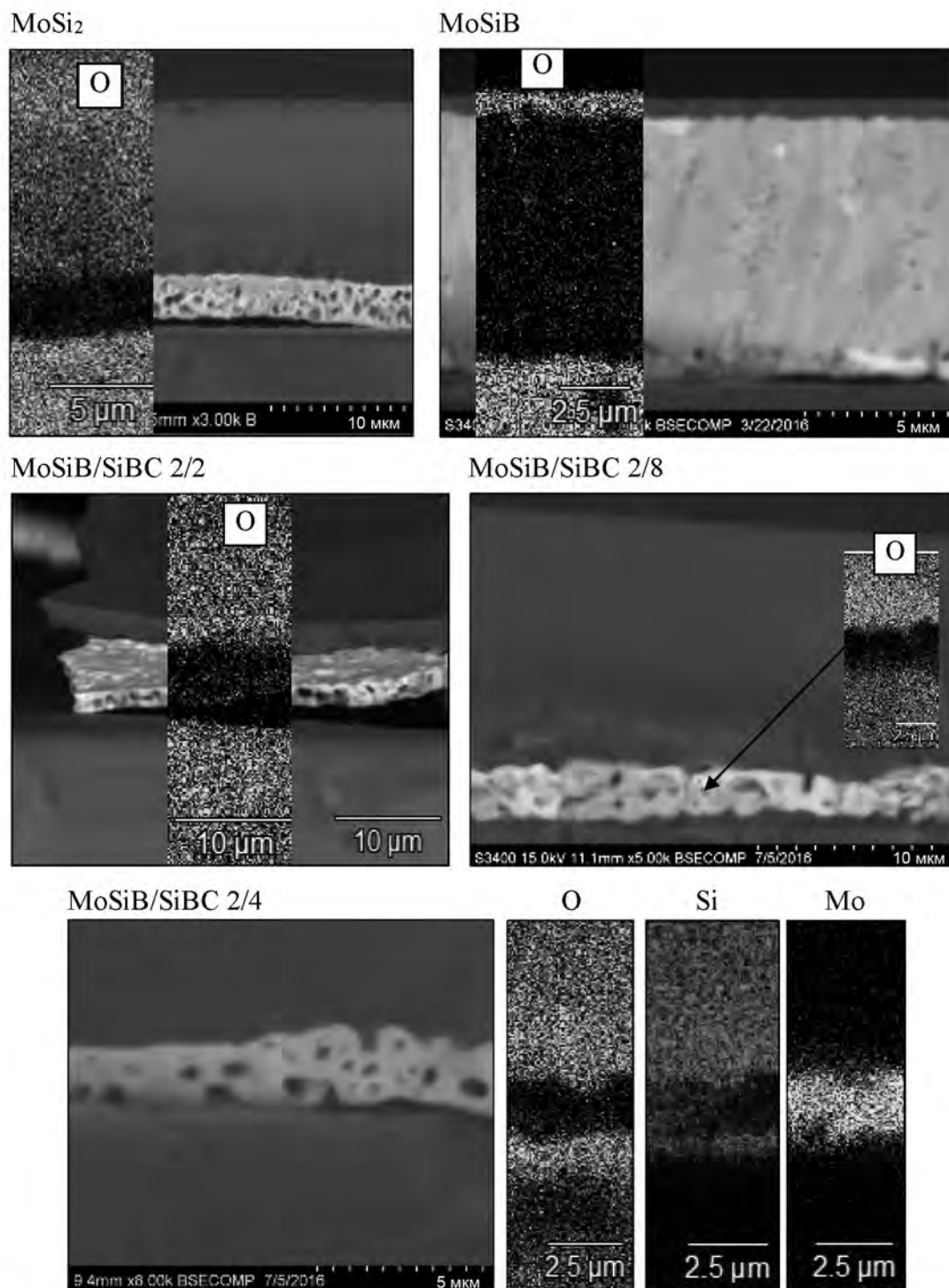


Рис. 7. Данные СЭМ-ЭДС для покрытий после отжига при $t = 1500^\circ\text{C}$ в течение 10 мин

дило к повышению жаростойкости образцов. На поверхности покрытий MoSiB/SiBC 2/4 и 2/8 находился слой оксида кремния ($h \sim 15$ мкм), далее располагался бескислородный слой ($h = 2\div3$ мкм) и слой толщиной менее 1 мкм, содержащий атомы Si, O, Al и Mo на границе с подложкой, образовавшийся, вероятно, вследствие взаимодействия компонентов покрытия с оксидом алюминия. Образцы покрытий MoSiB и MoSiB/SiBC 2/8, подвергшиеся минимальному разрушению при 1500 °С, были исследованы с помощью РФА. В результате были выявлены две фазы t -MoSi₂ и t -MoB с тетрагональной структурой.

Стойкость к термоциклированию

Результаты исследований покрытий MoSi₂, MoSiB и MoSiB/SiBC после термоциклирования методами оптической микроскопии, РЭМ и ЭДС показали, что все они обладают высокой адгезионной прочностью. После испытаний образцов отслоений и растрескиваний на их поверхности не обнаружено. При увеличении количества циклов наблюдалось закономерное увеличение толщины оксидной пленки на поверхности. Структура покрытий после термоциклирования принципиально не отличалась от структуры образцов после одностадийных изотермических отжигов при тех же температурах.

Термическая стабильность

С целью исследования термической стабильности были проведены отжики покрытий MoSi₂, MoSiB и MoSiB/SiBC в вакууме с остаточным давлением 10^{-4} Па при температуре 850 °С с выдержкой 3 ч и в атмосфере аргона (99,998 %) при атмосферном давлении, $t = 1200$ °С, $\tau = 1$ ч, после чего повторно измерялись механические свойства с помощью наноиндентирования. Результаты представлены на рис. 8.

Отметим, что литературные данные по термической стабильности ионно-плазменных покрытий на основе MoSi₂ ограничены. Имеются сведения [48], согласно которым в слоях на основе MoSi₂ при нагреве до 500 °С происходит образование метастабильной фазы типа C40 и затем при 900 °С — стабильной фазы C11. Резкое изменение физических свойств многослойных покрытий MoSi₂/Si наблюдалось ранее авторами [49] при достижении 700 °С.

Полученные в настоящей работе покрытия MoSiB обладали высокой твердостью $H = 23\div27$ ГПа

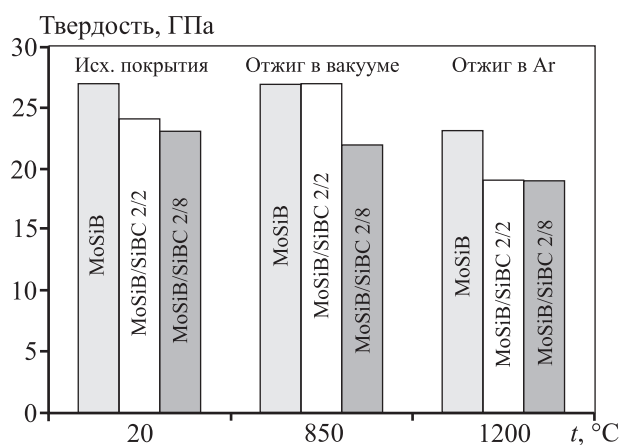


Рис. 8. Зависимость твердости покрытий от температуры отжига для покрытий MoSiB и MoSiB/SiBC

в широком температурном диапазоне (20—1200 °С), причем среда, используемая при отжиге, не оказывала заметного влияния на физико-механические показатели. Твердость многослойных покрытий MoSiB/SiBC с разной толщиной слоев SiBC также незначительно изменялась при повышении температуры (см. рис. 8). Влияние нагрева на механические свойства MoSiB/SiBC может быть объяснено фазовыми превращениями и процессами рекристаллизации.

Заключение

С помощью магнетронного распыления керамических катодов, изготовленных методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (MoSiB) и горячего прессования (MoSi₂, SiBC), получены однослойные покрытия MoSi₂, MoSiB и многослойные MoSiB/SiBC. Согласно данным РФА, основу однослойных покрытий составляла фаза MoSi₂ с гексагональной структурой, тогда как многослойные покрытия содержали h -MoSi₂ и рентгеноаморфные SiBC-слои.

Изученные покрытия в исходном состоянии обладали твердостью в диапазоне 20—30 ГПа, которая после высокотемпературных отжигов при $t = 850$ °С изменялась незначительно, а при 1200 °С снижалась на 15—20 %. Покрытия показали высокую жаростойкость при $t = 1200$ и 1500 °С. Введение в состав покрытий MoSi₂ добавки бора привело к значительному повышению жаростойкости, особенно при 1500 °С, что может быть связано со снижением вязкости образующейся на поверхности покрытий защитной пленки из стеклофазы.

Многослойные покрытия MoSiB/SiBC демонстрировали более низкую жаростойкость, чем MoSiB, однако превосходили их по таким параметрам, как упругое восстановление, стойкость материала к упругой деформации разрушения и сопротивление пластической деформации.

Авторы выражают благодарность сотрудникам МИСиС Т.Б. Сагаловой, Н.В. Швындиной и докт. техн. наук М.И. Петржику за помощь в проведении исследований методами РФА, РЭМ и измерений путем наноиндентирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00269.

Литература/References

- Hague J.R., Lynch J.F., Rudnick A. Refractory ceramics for aerospace. A material selection handbook. *Amer. Ceram. Soc.* 1964.
- Lemberg J.A., Ritchie R.O. Mo—Si—B Alloys for ultra-high-temperature structural applications. *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24. P. 3445—3480.
- Шульц М.М., Аппен А.А., Борисенко А.И., Горбунов Н.С., Харитонов Н.П., Веселов П.А. Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Л.: Наука, 1977; Shul'c M.M., Appen A.A., Borisenko A.I., Gorbunov N.S., Haritonov N.P., Veselov P.A. Zharostojkie pokrytiya dlya zashchity konstrukcionnyh materialov [Heat-resistant coverings for protection of constructional materials]. Leningrad: Nauka, 1977.
- Pang J., Blackwood D.J. Corrosion of titanium alloys in high temperature near anaerobic seawater. *Corr. Sci.* 2016. Vol. 105. P. 1—7.
- Totemeier T.C., Wright R.N., Swank W.D. FeAl and Mo—Si—B intermetallic coatings prepared by thermal spraying. *Intermetallics*. 2004. Vol. 12. P. 1335—1344.
- Wang Y., Wang D., Yand J. Preparation and characterization of MoSi₂/MoB composite coating on Mo substrate. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 589. P. 384—388.
- Zhang Y., Li H., Ren J., Li K. Microstructure and oxidation resistance of Si—Mo—B coating for C/SiC coated carbon/carbon composites. *Corr. Sci.* 2013. Vol. 72. P. 150—155.
- Kuznetsov S.A., Rebrov E.V., Mies M.J.M., de Croon M.H.J.M., Schouten J.C. Synthesis of protective Mo—Si—B coatings in molten salts and their oxidation behavior in an air—water mixture. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 971—978.
- Kudryashov A.E., Lebedev D.N., Potanin A.Yu., Levashov E.A. Structure and properties of coatings produced by pulsed electrospark deposition on nickel alloy using Mo—Si—B electrodes. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 335. P. 104—117.
- Perepezko J.H., Sossaman T.A., Taylor M. Environmentally resistant Mo—Si—B-based coatings. *J. Therm. Spray Tech.* 2017. Vol. 26. P. 929—940.
- Ritt P., Sakidja R., Perepezko J.H. Mo—Si—B based coating for oxidation protection of SiC—C composites. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 206. P. 4166—4172.
- Ming'e W., Guojia M., Xing L., Chuang D. Morphology and mechanical properties of TiN coatings prepared with different PVD methods. *Rare Met. Mater. Eng.* 2016. Vol. 45. P. 3080—3084.
- Chu C.W., Jang J.S.C., Chen H.W., Chuang T.L. Enhanced wear resistance of the Cr-based thin film coating on micro drill by doping with W—C—N. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 5197—5201.
- Lawal J., Kiryukhantsev-Korneev P., Matthews A., Leyland A. Mechanical properties and abrasive wear behaviour of Al-based PVD amorphous/nanostructured coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 310. P. 59—69.
- Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N., Komarov V.A., Blanter M.S., Skryleva E.A., Shirmanov N.A., Levashov E.A., Shtansky D.V. Nanostructured Ti—Cr—B—N and Ti—Cr—Si—C—N coatings for hard-alloy cutting tools. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. P. 311—318.
- Wu J., Wu B.H., Ma D.L., Xie D., Wu Y.P., Chen C.Z., Li Y.T., Sun H., Huang N., Lenga Y.X. Effects of magnetic field strength and deposition pressure on the properties of TiN films produced by high power pulsed magnetron sputtering (HPPMS). *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 315. P. 258—267.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A., Shtansky D.V. Hard Cr—Al—Si—B—(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 314. P. 104—111.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Bychkova M.Y., Manakova O.S., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of sliding, scratching and impact-loading behavior of hard CrB₂ and Cr—B—N films. *Tribol. Lett.* 2016. Vol. 63. P. 1—11.
- Audronis M., Leyland A., Matthews A., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Shtansky D.V., Levashov E.A. The structure and mechanical properties of Ti—Si—B coatings deposited by DC and pulsed-DC unbalanced magnetron sputtering. *Plasma Process. Polym.* 2007. Vol. 4. P. 687—692.
- Vančo M., Krmela J., Pešlová F. The use of PVD coating on natural textile fibers. *Proc. Eng.* 2016. Vol. 136. P. 341—345.
- Shtansky D.V., Grigoryan A.S., Toporkova A.K., Arkhipov A.V., Sheveyko A.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Modification of polytetrafluoroethylene implants by depositing TiCaPCON films with and without stem cells. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 1188—1195.
- Wenbin F., Mingjiang D., Chunbei W., Mingchun Z., Liang H., Huijun H., Songsheng L. Magnetron sputtering preparation and properties of SiC/MoSi₂ oxidation protective coating for carbon/carbon composites prepared. *Rare Met. Mater. Eng.* 2016. Vol. 45. P. 2543—2548.
- Yanping Xia, Peihong Wang, Shiwei Shi, Miao Zhang, Gang He, Jianguo Lv, Zhaoqi Sun. Deposition and characterization of AZO thin films on flexible glass substrates using DC magnetron sputtering technique. *Ceram. Inter.* 2017. Vol. 43. Iss. 5. P. 4536—4544.

24. Tsai D., Deng M., Chang Z., Kuo B., Chen E., Chang S., Shieu F. Oxidation resistance and characterization of (AlCrMoTaTi)—Si_x—N coating deposited via magnetron sputtering. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 647. P. 179—188.
25. Lin C.H., Duh J.G., Yeh J.W. Multi-component nitride coatings derived from Ti—Al—Cr—Si—V target in RF magnetron sputter. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 6304—6308.
26. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bondarev A.V., Shtansky D.V., Levashov E.A. Structure and properties of nanocomposite Mo—Si—B—(N) coatings. *Protec. Met. Phys. Chem. Surf.* 2015. Vol. 51. P. 794—802.
27. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Andreev S.O., Shvyndina N.V., Levashov E.A., Timofeev A.N., Shtansky D.V. The influence of Si concentrations on the oxidation resistance of Mo—Si—B—(N) coatings. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. P. 645—651.
28. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Iatsyuk I.V., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative investigation of structure, mechanical properties, and oxidation resistance of Mo—Si—B and Mo—Al—Si—B coatings. *Corr. Sci.* 2017. Vol. 123. P. 319—327.
29. Yao X.-Y., Li H.-J., Zhang Y.-L., Ren J.-J., Yao D.-J., Tao J. A SiC/ZrB₂—SiC/SiC oxidation resistance multilayer coating for carbon/carbon composites. *Corr. Sci.* 2012. Vol. 57. P. 148—153.
30. Bae K.-E., Chae K.-W., Park J.-K., Lee W.-S., Baika Y.-J. Oxidation behavior of amorphous boron carbide—silicon carbide nano-multilayer thin films. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 276. P. 55—58.
31. Fukumoto N., Ezura H., Yamamoto K., Hotta A., Suzuki T. Effects of bilayer thickness and post-deposition annealing on the mechanical and structural properties of (Ti,Cr,Al) N/(Al,Si)N multilayer coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 1343—1348.
32. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Levashov E.A., Shtansky D.V. Investigation of the Si—B—C—N coatings deposited by magnetron sputtering of SiBC targets. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. P. 540—547.
33. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Shvyndina N.V., Sviridova T.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo—Si—B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 6541—6552.
34. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Lemesheva M., Rupasov S.I., Levashov E.A. Investigation of Si—B—C—N coatings produced by ion sputtering of SiBC target. *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2012. Vol. 48. P. 585—590.
35. Golovin Yu.I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A review. *Phys. Solid State.* 2008. Vol. 50. P. 2205—2236.
36. Yuki Itoh, Kennichi Wakisaka, Masashi Satoh, Shinzo Yoshikado. Fabrication and application of MoSi₂ thin-film electric heaters. *Key Eng. Mater.* 2006. Vol. 320. P. 95—98.
37. Musil J., Zeman P., Baroch P. Hard nanocomposite coatings. *Comprehensive Mater. Process.* 2014. Vol. 4. P. 325—353.
38. Chakraborty S.P. Development of protective coating of MoSi₂ over TZM alloy substrate by slurry coating technique. *Mater. Today: Proc.* 2016. Vol. 3. P. 3071—3076.
39. Cai Z., S. Liu S., Xiao L., Fang Z., Lia W., Zhang B. Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si—Mo coating on Mo alloy at 1650 °C. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 324. P. 182—189.
40. Wang Y., Wang D., Yan J., Sun A. Preparation and characterization of molybdenum disilicide coating on molybdenum substrate by air plasma spraying. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 284. P. 881—888.
41. Shtansky D.V., Lyasotsky I.V., D'yakonova N.B., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Kulinich S.A., Levashov E.A., Moore J.J. Comparative investigation of Ti—Si—N films magnetron sputtered using Ti₅Si₃ + Ti and Ti₅Si₃ + TiN targets. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 182. P. 204—214.
42. Saladukhin I.A., Abadias G., Uglov V.V., Zlotski S.V., Michel A., Janse van Vuurend A. Thermal stability and oxidation resistance of ZrSiN nanocomposite and ZrN/SiN_x multilayered coatings: A comparative study. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 332. P. 428—439.
43. Ohishi Y., Kurosaki K., Suzuki T., Muta H., Yamanaka S., Uchida N., Tada T., Kanayama T. Synthesis of silicon and molybdenum—silicide nanocrystal composite films having low thermal conductivity. *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 534. P. 238—241.
44. Chou T.C., Nieh T.G. Phase transformation and mechanical properties of thin MoSi₂ films produced by sputter deposition. *Thin Solid Films.* 1992. Vol. 214. P. 48—57.
45. Hidouci A., Pelletier J.M. Microstructure and mechanical properties of MoSi₂ coatings produced by laser processing. *Mater. Sci. Eng. A.* 1998. Vol. 252. P. 17—26.
46. Fei X., Y.Niu, Ji H., Huang L., Zheng X. A comparative study of MoSi₂ coatings manufactured by atmospheric and vacuum plasma spray processes. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P. 813—817.
47. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Novikov A.V., Sagalova T.B., Petrzhik M.I., Levashov E.A., Shtansky D.V. A comparative study of microstructure, oxidation resistance, mechanical, and tribological properties of coatings in Mo—B—(N), Cr—B—(N) and Ti—B—(N) systems. *Phys. Met. Metallogr.* 2017. Vol. 118. P. 1136—1146.
48. Kung H., Jervis T. R., Hirvonen J.P., Mitchell T. E., Nastasi M. High-temperature structural stability of MoSi₂-based nanolayer composites. *J. Vac. Sci. Technol.* 1995. Vol. 13(3). P. 1126—1129.
49. Kondratenko V.V., Pershin Yu.P., Poltseva O.V., Fedorenko A.I., Zubarev E.N., Yulin S.A., Kozhevnikov I.V., Sagitov S.I., Chirkov V.A., Levashov V.E., Vinogradov A.V. Thermal stability of soft X-ray Mo—Si and MoSi₂—Si multilayer mirrors. *Appl. Optics.* 1993. Vol. 32. P. 1811—1816.