

УДК 621.793.18 : 620.22-419.8-492

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ Si НА ЖАРОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ Mo-Si-B-(N)

© 2013 г. **Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, С. О. Андреев, Н. В. Швындина, Е. А. Левашов, А. Н. Тимофеев, Д. В. Штанский**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

ОАО «Композит», Московская обл., г. Королев

**Ф. В. Кирюханцев-Корнеев** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495)-638-46-59, факс: (495)-237-53-36. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

**С. О. Андреев** – магистрант кафедры ПМиФП. E-mail: andreevsergey1@mail.ru.

**Н. В. Швындина** – вед. инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: natali19-03@list.ru.

**Е. А. Левашов** – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**А. Н. Тимофеев** – канд. техн. наук, первый генеральный директор ОАО «Композит» (141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: atimofeev@kompozit-mv.ru.

**Д. В. Штанский** – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры ПМиФП, гл. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 236-66-29. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

Исследовано влияние концентрации кремния на жаростойкость покрытий Mo-Si-B-N, полученных методом магнетронного напыления. Содержание Si в них регулировалось составом композиционных мишеней, а также различной площадью сегментов кремния, помещенных в зону эрозии мишени. С помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда исследованы состав и структура покрытий после осаждения и после отжига на воздухе при температурах 500–1300 °C. Установлено, что жаростойкость возрастает при увеличении концентрации Si в покрытиях, что обусловлено образованием плотной пленки на основе оксида кремния, препятствующей проникновению кислорода в глубь покрытий при нагреве. Максимальная жаростойкость на уровне 1300 °C достигается в покрытиях Mo-Si-B-N, содержащих 40 ат.% Si.

**Ключевые слова:** покрытия Mo-Si-B и Mo-Si-B-N, жаростойкость, магнетронное распыление, СВС-мишени, TEM, SEM-EDS, GDOES.

The effect of silicon on oxidation resistance of Mo-Si-B-N coatings produced by magnetron sputtering has been investigated. The silicon content was controlled with the composite target composition as well as with various area of silicon segments put in the target erosion zone. Using TEM, SEM-EDS, and GDOES, the composition and structure of the coatings have been studied after deposition and after exposition in the air at temperatures of 500–1300 °C. Caused by formation of dense top-layer based on silicon oxide, oxidation resistance is found to increase when silicon concentration raises in the coatings, thus preventing oxygen penetration deep into the coatings at heating. The maximum oxidation resistance at a level of 1300 °C can be reached in Mo-Si-B-N coatings containing 40 at.% Si.

**Key words:** Mo-Si-B and Mo-Si-B-N coatings, oxidation resistance, magnetron sputtering, SHS-targets, TEM, SEM-EDS, GDOES.

## ВВЕДЕНИЕ

Бинарные покрытия на основе нитридов переходных металлов, такие как TiN, CrN, ZrN, широко используются для повышения производительности и срока службы режущего и обрабатывающего инструмента, пресс-форм, деталей машин и оборудования, благодаря сочетанию простоты и относительно низкой себестоимости их изготовления с требуемым комплексом химических, механических и трибологических свойств [1–4]. Покрытия MoN также обладают высокими твердостью и износостойкостью на уровне других нитридов переходных металлов [5, 6], однако

при этом имеют ряд преимуществ, среди которых можно выделить высокую адгезию покрытий к стальным подложкам за счет хорошей растворимости Mo в Fe [7, 8] и низкий коэффициент трения, обусловленный образованием оксидного слоя на основе MoO<sub>3</sub>, работающего как твердая смазка в зоне трибологического контакта [9, 10].

Одним из основных недостатков, ограничивающих применение покрытий MoN, являлось их интенсивное окисление в диапазоне температур 350–400 °C, сопровождающееся образованием летучего оксида MoO<sub>3</sub> [1, 11]. Повышение жаростойкости покрытий на основе MoN может быть достигнуто за счет введения дополнительных элементов (Si, Al,

Cr и др.), образующих на поверхности в процессе окисления плотные защитные оксидные слои, препятствующие диффузии кислорода в глубь материала. Благодаря добавлению в состав покрытий из нитрида молибдена от 6 до 33 ат.% Al удалось увеличить их твердость до 35 ГПа и жаростойкость до 700 °C [3, 12]. А введение Si в состав покрытий MoN позволяет повысить твердость с 22 до 30–37 ГПа, уменьшить коэффициент трения с 0,45–0,65 до 0,2–0,3 [5, 6], а также увеличить стойкость к высокотемпературному окислению покрытий до рекордной температуры 1300 °C [13].

Известны исследования авторов [14,15] по получению покрытий Mo–Si–B, обладающих жаростойкостью до 1300 °C, для защиты композиционных материалов SiC–C и изделий на основе вольфрама. Двухстадийная технология их получения включала в себя химическое осаждение Mo из газовой фазы (диссоциация карбонила молибдена) с последующим диффузионным насыщением Si и B.

Более простым способом получения покрытий в системе Mo–Si–B является вакуумное осаждение с использованием одного распылительного источника, оснащенного композиционным катодом, содержащим все необходимые элементы, а перспективным методом изготовления таких катодов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [16, 17].

Целью данной работы было исследование влияния содержания кремния на жаростойкость покрытий Mo–Si–B–(N), осажденных по технологии магнетронного распыления композиционных (MoSiB) и сегментных (MoSiB + Si) мишеней.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Композиционные мишени двух составов в системе Mo–Si–B с 4 % Si и 22 % Si были изготовлены по технологии силового СВС-компактирования [16] с использованием экзотермических смесей порошков молибдена, кремния и бора. Диаметр и толщина планарных мишеней составляли 120 и 6 мм соответственно. Для расширения диапазона варьирования состава покрытий по кремнию в зоне эрозии мишени MoSiB дополнительно размещались сегменты монокристаллического кремния по аналогии с [18]. В качестве рабочего газа использовались Ar, N<sub>2</sub> или газовая смесь Ar + 15 % N<sub>2</sub>. В зависимости от целей и задач конкретного исследования покрытия осаждались на различные подложки:

- а) диски из никелевого сплава ХН65ВМТЮ (для определения толщины и химического состава);
- б) пластины из монокристаллического кремния КЭФ-4.5 (100) (для рентгенофазового анализа);
- в) пластины из поликора (ПК-1) (для проведения высокотемпературных отжигов);
- г) никелевую фольгу Н-2 (для электронно-микроскопических исследований).

Подготовка поверхности металлических подложек включала в себя механическую полировку на установке RotoPol-21 Struers и ультразвуковую очистку в изопропиловом спирте на аппарате УЗДН-2Т. Перед нанесением покрытий использовалось ионное травление подложек в вакуумной камере ионами Ar<sup>+</sup> в течение 2–10 мин при напряжении на ионном источнике 2 кВ. В ходе распыления давление в камере поддерживалось на уровне 0,1–0,2 Па, а сила

### Параметры осаждения, химический состав и толщина покрытий

№ покрытия	$S_{Si}$ , см <sup>2</sup>	$P_{N_2}$ , %	Элементный состав покрытий, ат. %						Толщина*, мкм
			Mo	Si	B	N	C	O	
Мишень MoSiB + 4 % Si									
1	0	0	49	4	32	7	3	5	~ 4,0
2	0	15	48	8	29	9	3	3	~ 4,0
3	0	100	39	6	10	42	2	1	~ 3,5
4	7,4	100	41	17	9	29	4	0	~ 2,5
5	13,2	100	37	25	7	26	1	4	~ 2,0
6	20,3	100	28	35	6	27	0	4	~ 2,0
Мишень MoSiB + 22 % Si									
7	0	0	39	40	19	1	0	1	–
8	0	100	38	32	8	19	0	3	~ 2,9

\* Для времени осаждения 40 мин.

тока и напряжение, подаваемые на магнетрон, соответственно составляли 2 А и 500 В. Температура подложек контролировалась на уровне 350–400 °С, величина подаваемого на подложки в процессе осаждения напряжения смещения составляла –250 В, а время осаждения покрытий варьировалось от 15 до 40 мин. В зависимости от суммарной площади сегментов кремния ( $S_{Si}$ ) и парциального давления азота ( $P_{N_2}$ ) было получено 8 групп покрытий (см. таблицу).

Химический состав покрытий и их толщины определялись с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) [19] на приборе Profiler 2 («Horiba Jobin Yvon», Франция). Исследование морфологии и структуры покрытий проводилось соответственно с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа (Thermo), и просвечивающего электронного микроскопа JEM-200 JEOL с ускоряющим напряжением 200 кВ. Рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометре D8 Advance («Bruker», Германия) с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения.

Для оценки жаростойкости покрытий проводились их изотермические отжижки на воздухе в муфельной печи SNOL 7,2/1200 при температурах 500–1300 °С с шагом нагрева 100 °С. Длительность выдержки образцов в печи для каждого температурного режима составляла 1 ч. Далее для отожженных образцов покрытий были проведены исследования с использованием вышеперечисленных методов изучения структуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно концентрационным профилям, полученным методом ОЭСТР, все основные элементы были распределены равномерно по толщине по-

крытий. Усредненные по глубине значения концентраций и толщин для покрытий, осажденных на подложки из никелевого сплава в течение 40 мин, представлены в таблице. Наличие небольшого количества примесей (углерода и кислорода в обр. 1–6, а также азота в обр. 1) связано с проникновением этих элементов из рабочего газа и/или материала композиционной мишени. При введении 15 %  $N_2$  в состав рабочего газа (обр. 2) его концентрация в покрытии практически не изменяется по сравнению с нереакционным покрытием 1. Это отличается от ранее полученных результатов для композиций Cr–B–N, Ti–Si–B–N и Ti–Al–Si–B–N [20, 21], в которых при добавлении 15 %  $N_2$  в состав рабочего газа содержание азота в покрытиях составляло 19–34 ат.%.

Для увеличения концентрации N в покрытиях последующие эксперименты по напылению проводились в чистом азоте. Как видно из результатов, представленных в таблице, содержание N в обр. 3 возросло до 42 ат.%. Для покрытий 3–6 с ростом величины  $S_{Si}$  наблюдалось закономерное повышение доли кремния от 6 до 35 ат.%.

Толщина покрытий Mo–Si–B–N варьировалась в интервале 2–4 мкм (см. таблицу). Переход к реакционному напылению приводил к уменьшению скорости их роста, что объясняется снижением степени ионизации плазмы при той же подаваемой на магнетрон электрической мощности, а также увеличением рассеяния энергии атомов материала мишени при столкновениях с более тяжелыми атомами азота в составе рабочего газа по сравнению с чистым аргоном. Уменьшение толщины покрытий при переходе от обр. 3 к 6 связано с более низкой скоростью распыления сегментов кремния.

На рис. 1, а представлено характерное изображение поперечного излома обр. 1, осажденного на подложку из монокристаллического кремния. Видно, что покрытие характеризуется плотной

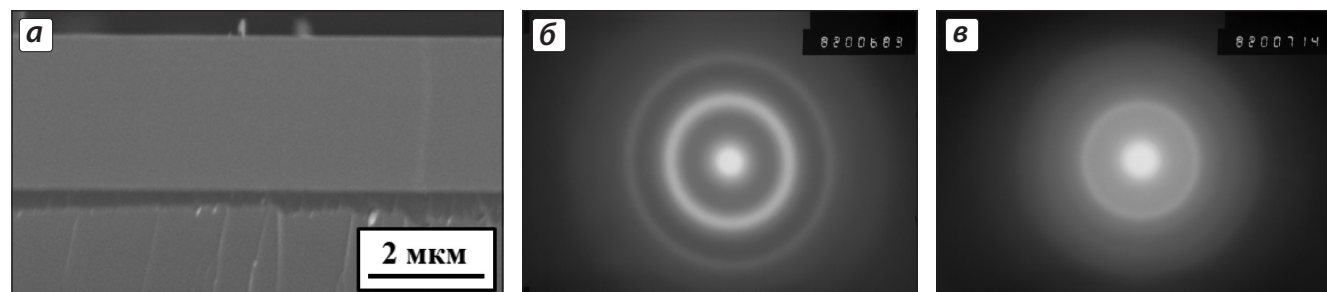
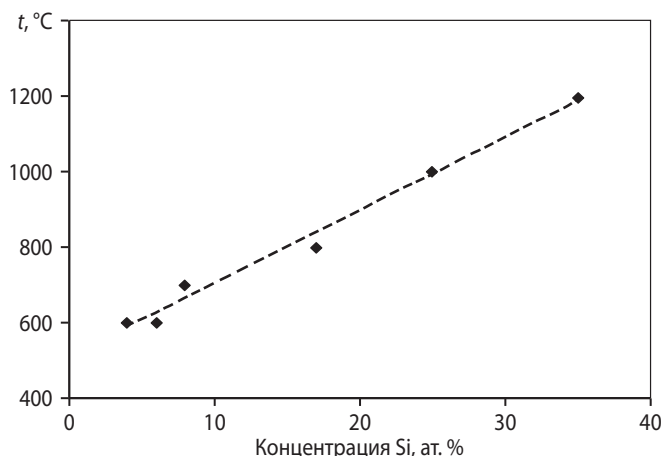


Рис. 1. Фрактограмма излома покрытия 1 (а) и электронограммы покрытий 1 и 6 (б, в) (их параметры см. в таблице)



**Рис. 2.** Стойкость к высокотемпературному окислению покрытий Mo-Si-B-N в зависимости от концентрации кремния в покрытиях

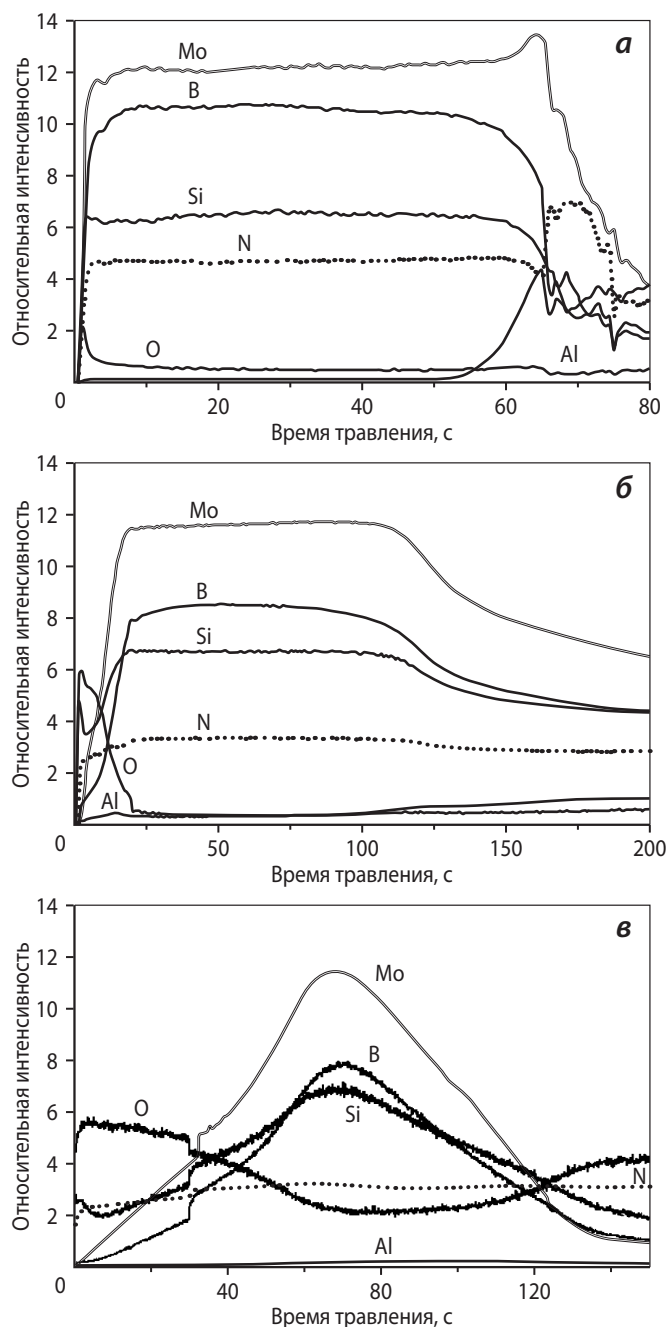
однородной структурой и отсутствием столбчатых зерен, обычно наблюдаемых в покрытиях Mo-N и Mo-Si-N [22, 23]. Аналогичная морфология без каких-либо структурных особенностей наблюдалась и в обр. 2–6. Отметим, что наличие столбчатой структуры, как правило, неблагоприятно влияет на механические свойства покрытий и их жаростойкость из-за интенсивной диффузии кислорода от поверхности в глубь материала по границам столбчатых зерен [13, 24].

Изучение покрытий методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии свидетельствует об образовании аморфной структуры образцов. В качестве примера на рис. 1, б и в приведены электронограммы покрытий 1 и 6, на которых видны характерные широкие дифракционные максимумы низкой интенсивности, присущие аморфным материалам.

Для оценки жаростойкости покрытия осаждались на подложки из поликора, после чего отжигались на воздухе и исследовались методами СЭМ и ОЭСТР. Из рис. 2 видно, что жаростойкость (температура полного окисления) практически линейно возрастает с ростом концентрации кремния в покрытиях. Наибольшее ее значение отмечено у обр. 6, содержащего максимальное количество кремния.

На рис. 3 представлены профили распределения элементов по глубине для покрытия 6. Видно, что после отжига при 1100 °C на поверхности образца образуется слой с повышенным содержанием кислорода, соответствующий оксиду кремния (время травления образца менее 25 с). Далее идет неокисленный слой покрытия с выходом на

подложку (одновременное увеличение интенсивности сигнала от алюминия и кислорода). После отжига при 1200 °C толщина поверхностного оксидного слоя существенно повышается, а также возрастает концентрация кислорода внутри покрытия (время травления 50–110 с). Последнее обстоятельство может быть связано не столько с диффузией кислорода в глубь покрытия, сколько с попаданием в зону анализа участков с небольшим отслоением покрытия и вскрытием подлож-



**Рис. 3.** Элементные профили для покрытия 6 при комнатной температуре (а) и после отжига при 1100 °C (б) и 1200 °C (в)



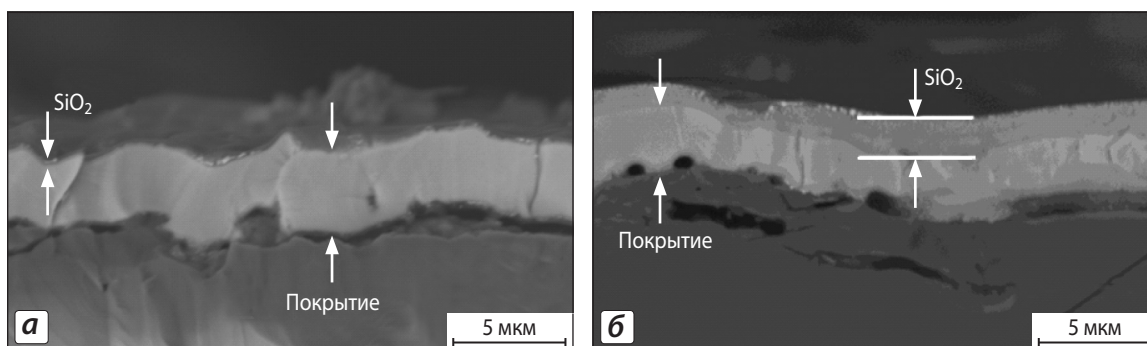


Рис. 4. Фрактограммы излома покрытий 5 (а) и 6 (б) после отжига при 1000 °С и 1200 °С соответственно

ки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что сопровождается некоторым увеличением сигнала от Al и O.

Еще одним важным индикатором сохранности слоя покрытия Mo–Si–B–N при нагреве на воздухе до 1200 °С является отсутствие выгорания бора. Известно, что при нагреве боридных и боронитридных покрытий бор может вступать в химическую реакцию с кислородом, образуя  $\text{B}_2\text{O}_3$ , который при  $t \sim 600\div 700$  °С сублимирует, разрушая покрытие [21, 25]. Отметим, что в обр. 6 неокисленный слой contained бор в количестве, соответствующем исходному покрытию.

Для подтверждения высокой жаростойкости, в дополнение к данным ОЭСТР, были проведены исследования методом сканирующей электронной микроскопии структуры покрытий после термической обработки. Фрактограммы поперечных изломов обр. 5 и 6 после отжигов при  $t = 1000$  °С и 1200 °С соответственно представлены на рис. 4. Видно, что толщина защитного оксидного слоя на покрытии 5 составляет  $\sim 150$  нм, а в обр. 6 – менее половины толщины покрытия. Дополнительно на рис. 5 приведены результаты элементного картирования и профили распределения элементов по глубине покрытия 6 после отжига при  $t = 1200$  °С. Результаты микроанализа свидетельствуют о формировании на нем плотного защитного оксидного слоя на основе  $\text{SiO}_2$ , препятствующего дальнейшему интенсивному окислению.

Как следует из результатов исследований покрытий 1–6, наибольшей стойкостью к высокотемпературному окислению обладают образцы с большей концентрацией кремния. Поэтому для дальнейшего роста показателя жаростойкости покрытий в исследуемой системе Mo–Si–B–N была использована композиционная мишень MoSiB, содержащая в своем составе 22 % Si. Покрытия 7 и 8 (см. таблицу)

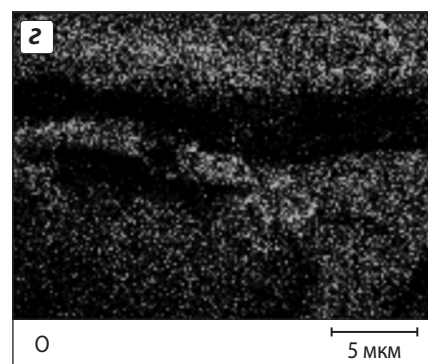
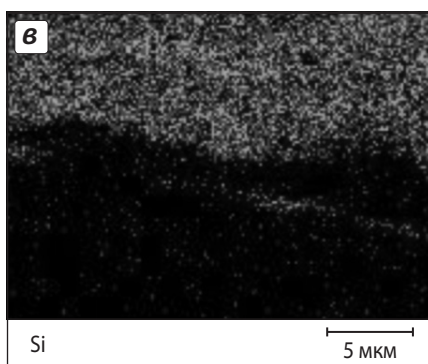
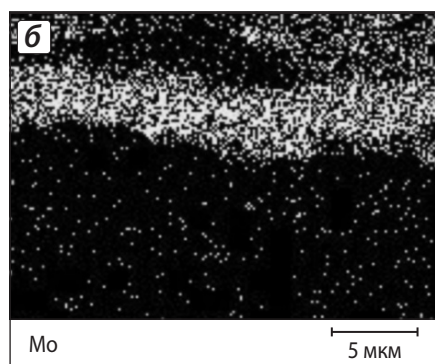
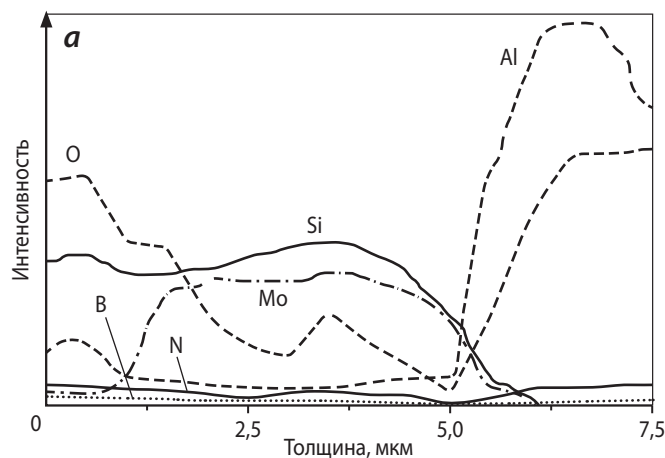
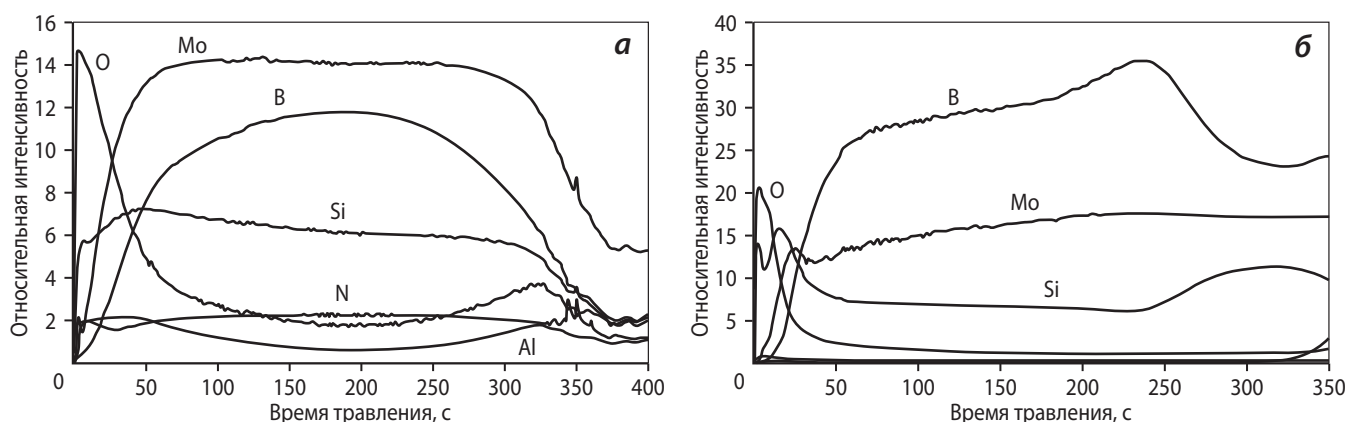


Рис. 5. Элементный профиль (а) и распределение Mo, Si и O (б–з) в покрытии 6 после отжига при  $t = 1200$  °С



**Рис. 6.** Элементные профили для покрытий Mo–Si–B–N, полученных в среде азота (**а**) и аргона (**б**) из мишени MoSiB с 22 % Si после отжига при  $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (**а**) и  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (**б**)

были получены магнетронным распылением данной мишени в среде аргона или азота в течение 40 мин соответственно и обладали аморфной структурой. Профили распределения элементов по толщине этих образцов после термообработки при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  представлены на **рис. 6**. Оба типа покрытий оказались устойчивыми к высокотемпературному окислению на воздухе за счет формирования плотной защитной пленки оксида кремния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана перспектива применения метода магнетронного распыления композиционных мишеней MoSiB и сегментных мишеней MoSiB + Si для получения покрытий Mo–Si–B–N с высокой жаростойкостью. Они характеризуются аморфной структурой с равномерным распределением элементов по глубине. Показано, что жаростойкость покрытий практически линейно увеличивается с ростом концентрации кремния. В исследуемом диапазоне температур наибольшая жаростойкость при  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  достигнута в покрытии Mo–Si–B–N с содержанием около 40 ат.% Si. Повышенная стойкость к окислению обусловлена аморфной структурой покрытий и формированием плотного защитного слоя на основе  $\text{SiO}_2$ , препятствующего диффузии кислорода в глубь материала.

Работа выполнена в рамках  
государственного контракта № 14.513.11.0051  
от 20.03.2013 ФЦП «Исследования и разработки  
по приоритетным направлениям развития научно-  
технологического комплекса России на 2007–2013 гг.».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Solak N., Ustel F., Urgen M., Aydin S., Cakir A. F. // Surface and Coat. Technol. 2003. Vol. 174. P. 713.
2. Singh K., Limaye P. K., Soni N. L. et al. // Wear. 2005. Vol. 258. P. 1813.
3. Yang J. F., Yuan Z. G., Liu Q. // Mater. Res. Bull. 2009. Vol. 44. P. 86.
4. Wan X. S., Zhao S. S., Yang Y. et al. // Surface and Coat. Technol. 2010. Vol. 204. P. 1800.
5. Heo S. J., Kim K. H., Kang M. C., Suh J. H., Park C.-G. // Ibid. 2006. Vol. 201. P. 4180.
6. Liu Q., Fang Q. F., Liang F. J. et al. // Ibid. P. 1894.
7. Kazmanli M. K., Urgen M., Cakir A. F. // Ibid. 2003. Vol. 167. P. 77.
8. Wang Y., Lin R. Y. // Mater. Sci. Eng. B. 2004. Vol. 112. P. 42.
9. Lyo I.-W., Ahn H.-S., Lim D.-S. // Surface and Coat. Technol. 2003. Vol. 163. P. 413.
10. Suszko T., Gulbinski W., Jagielski J. // Ibid. 2005. Vol. 194. P. 319.
11. Zhu X., Yue D., Shang C., Fan M., Hou B. // Ibid. 2013. Vol. 228. P. 184–189.
12. Suna J., Musil J., Dohnal P. // Vacuum. 2006. Vol. 80. P. 588.
13. Musil J., Zeman P. // Solid State Phenomena. 2007. Vol. 127. P. 31.
14. Ritt P., Sakidja R., Perepezko J. H. // Surface and Coat. Technol. 2012. Vol. 206. P. 4166.
15. Lu-Steffes O. J., Sakidja R., Bero J., Perepezko J. H. // Ibid. Vol. 207. P. 614.
16. Левашиов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В. и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом «МИСиС», 2011.
17. Shtansky D. V., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Bashkova I. A. et al. // Int. J. Refract. Metals and Hard Mater. 2010. Vol. 28. P. 32.
18. Zeman P., Capek J., Cerstvy R., Vlcek J. // Thin Solid Films. 2010. Vol. 519. P. 306.
19. Кирюханцев-Корнеев Ф. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48, № 5. С. 488.
20. Shtansky D. V., Sheveiko A. N., Petrzhik M. I. et al. // Surface and Coat. Technol. 2005. Vol. 200. P. 208.
21. Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Shtansky D. V., Petrzhik M. I. et al. // Ibid. 2007. Vol. 201. P. 6143.
22. Shin J. H., Wang Q. M., Kim K. H. // Mater. Chem. Phys. 2011. Vol. 130. P. 870.
23. Yuan Z. G., Yang J. F., Wang X. P. et al. // Surface and Coat. Technol. 2011. Vol. 205. P. 3307.
24. Левашиов Е. А., Штанский Д. В., Кирюханцев-Корнеев Ф. В. и др. // Деформация и разрушение материалов. 2009. № 11. С. 19.
25. Karvankova P., Veprek-Heijman M. G. J., Zawrah M. F., Veprek S. // Thin Solid Films. 2004. Vol. 467. P. 133.