

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ $\text{Mo}_{40}\text{Si}_{40}\text{B}_{20}$ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 1000–1200°C

© 2019 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев¹, *, И. В. Яцюк¹

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Россия 119049, Москва, Ленинский пр-т 4

*e-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.03.18 г.

После доработки 28.12.18 г.

Принята к публикации 04.04.19 г.

Исследована стойкость магнетронных покрытий $\text{Mo}_{40}\text{Si}_{40}\text{B}_{20}$ к высокотемпературному окислению в температурном диапазоне 1000–1200°C. Основными фазами исходного покрытия являются высокотемпературная $\beta\text{-MoSi}_2$ с гексагональной решеткой и $t\text{-MoB}$. При температуре 1000°C происходит фазовый переход $\beta\text{-MoSi}_2$ в низкотемпературную тетрагональную $\alpha\text{-MoSi}_2$. После отжига основными структурными составляющими покрытия являются фазы $t\text{-MoSi}_2$, $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ и $t\text{-MoB}$. При 1000–1200°C происходит увеличение размеров образовавшихся кристаллитов фаз $t\text{-MoSi}_2$, $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ и $t\text{-MoB}$ в 1.5 раза. Исследовано окисление покрытий при 1200°C в изотермическом и неизотермическом режиме. После отжига на поверхности формируется плотный оксидный слой SiO_2 , предотвращающий диффузию кислорода к подложке и ее дальнейшее окисление. В случае неизотермического отжига толщина защитного оксидного слоя при том же времени выдержки увеличивается в 2.6–3.6 раз в сравнении с толщиной при изотермической выдержке.

Ключевые слова: покрытия, магнетронное распыление, жаростойкость, окисление

DOI: 10.1134/S013266511904005X

ВВЕДЕНИЕ

Актуальным направлением современного материаловедения является разработка жаростойких покрытий для защиты изделий авиационной и ракетно-космической техники (оперение, носовые конусы, обтекатели, сопловые блоки двигательных установок из УКМ, крепежные элементы из тугоплавких металлов, лопатки ГТД из жаропрочных сплавов и т.д.), позволяющие повысить срок службы и улучшить функциональные характеристики объектов. Перспективными для таких применений являются покрытия на основе составов Mo-Si-B , обладающие относительно низкой плотностью, стойкостью к высокотемпературному окислению и хорошими механическими свойствами [1–5]. Защита от окисления при температурах 1000–1100°C и выше достигается за счет формирования тонкого плотного слоя оксида SiO_2 , замедляющего диффузию кислорода к подложке [6, 7]. Известно, что при хорошей стойкости к окислению при высоких температурах материалы и покрытия в системе Mo-Si , в первую очередь фаза MoSi_2 , разрушаются в некотором промежуточном низкотемпературном диапазоне (около 400–600°C) [8, 9]. Показателем предрасположенности к разрушению может быть зернограничное упрочнение, вызванное локальной концентрацией кислорода или азота при нагревании соединений на воздухе [8]. На поверхности образуются тре-

пины, MoSi_2 легко окисляется на воздухе и через несколько часов превращается в порошок [10]. Добавки бора или борсодержащих компонентов при высоких температурах в среде кислорода окисляются с образованием борного ангидрида B_2O_3 вместе с низшими оксидами, такими, как BO и B_2O_2 [11–13]. Оксиды бора при высоких температурах взаимодействуют с оксидами металлов, в результате чего образуются защитные пленки сложных соединений (пиробораты), позволяющие эффективно герметизировать разрывы и трещины в покрытии при температурах до 1100°C и, следовательно, препятствовать окислению молибдена и MoSi_2 , блокируя диффузию кислорода [1].

Для нанесения покрытий на основе системы Mo-Si-B ранее были использованы методы диффузионного насыщения [1], синтез из расплава солей [2], методы газотермического напыления [3, 6]. Метод магнетронного напыления имеет ряд преимуществ, среди которых можно отметить высокие плотность и адгезионную прочность, низкие дефектность и шероховатость покрытий, низкое содержание примесей, возможность осаждения на подложки различного состава. Основные результаты для покрытий Mo-Si-B при осаждении этим методом представлены в [4, 5].

Цель данной работы – исследование процесса окисления покрытий $\text{Mo}_{40}\text{Si}_{40}\text{B}_{20}$, ранее показавших наиболее высокую жаростойкость [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе покрытия наносились путем магнетронного распыления композиционной мишени-катода MoSiB с размерами $\varnothing 120 \times 6$ мм, изготовленной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а именно по технологии силового СВС-компактирования [14]. Состав исходной реакционной смеси для синтеза мишени-катода включал 74.12% Mo , 21.7% Si и 4.18% B в весовых или 40% Mo , 40% Si и 20% B в атомных процентах. Состав мишени-катода рассчитывали на образование следующих продуктов: 58.7% MoSi_2 и 41.3% MoB . По результатам полуколичественного рентгенофазового анализа синтезированного компактного образца мишени-катода установлено, что ее состав включал 59% MoSi_2 и 41% MoB , т.е. практически совпадал с расчетным составом [14]. Для магнетронного напыления покрытий использовали установку “УВН-2М” (Россия). Покрытия осаждали при следующих условиях: расстояние между подложкой и мишенью 80 мм, остаточное давление 10^{-3} Па, рабочее давление в вакуумной камере 0.2 Па, ток и напряжение на магнетроне составляли 2 А и 500 В соответственно, время осаждения 40 мин. В качестве рабочего газа использовали Ar (99.993% чистоты). В качестве подложки использовали поликор (Al_2O_3) марки ВК-100-1. Подготовка поверхности подложки включала в себя ультразвуковую очистку в изопропиловом спирте и последующую очистку ионами Ag^+ (энергия 2 кэВ) в вакуумной камере в течение 10 мин, непосредственно перед нанесением покрытия.

При 1200°C были проведены отжиги покрытий при выдержках от 1 мин до 6 ч в печи марки SNOL 2.3 1.8/10. Использовали изотермический и неизотермический режимы по аналогии с [15, 16]. В первом случае образец загружается/выгружается при рабочей температуре, во втором – образец загружается при комнатной температуре, далее разогревается и охлаждается вместе с печью. Изломы термически обработанных покрытий исследовали на растровом электронном микроскопе с целью определения толщины оксидного слоя.

Исходные и отожженные покрытия исследовали с помощью метода растровой электронной микроскопии на приборе S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенный приставкой для энергодисперсионного анализа Noran System 7 (Thermo). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения. Для высокотемпературных исследований дополнительно применялся модуль НТК-1200 фирмы Anton Paar. Съемку проводили на

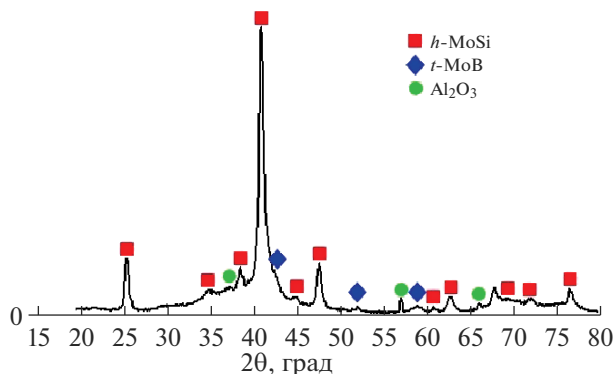


Рис. 1. Рентгенограмма покрытия $\text{Mo}_{40}\text{Si}_{40}\text{B}_{20}$ в исходном состоянии.

воздухе при температурах 20–1200°C. Скорость нагревания составляла 0.5 град/мин, время съемки – 50 мин и определялось условиями съемки (шаг 0.1 град, время набора импульсов 5 с).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты РФА исходного покрытия представлены на рис. 1. На дифрактограмме присутствуют линии от материала подложки (Al_2O_3 , карточка 01-070-5679 ICDD).

Исходные покрытия состоят из сильно текстурированной фазы высокотемпературного β - MoSi_2 с гексагональной решеткой (карточка 01-081-0167 ICDD),

Можно допустить, что в покрытии наблюдается небольшое количество фазы MoB (t - MoB , карточка 03-065-2753 ICDD) находящейся в высокодисперсном или аморфном состоянии. Размер кристаллов h - MoSi_2 составляет 15 нм (табл. 1).

На рис. 2 представлены результаты высокотемпературного РФА покрытия $\text{Mo}_{40}\text{Si}_{40}\text{B}_{20}$ при температурах 20, 400, 600, 800, и 900°C.

При нагревании до температуры 800°C фазовых превращений не наблюдается. Происходит уменьшение ширины дифракционных пиков, вызванное ростом кристаллов. Размер кристаллов фазы h - MoSi_2 , вычисленный по формуле Дебая–Шеррера, увеличивается с 15 до 18 нм при увеличении температуры с 20 до 800°C. После термообработки при 900°C на дифрактограмме наблюдаются хорошо выраженные линии, соответствующие фазам h - MoSi_2 и t - Mo_5Si_3 (карточка 00-034-0371 ICDD). Фаза t - MoB дает характерные отражения при 2θ : 42.5° и 57.1°.

Таблица 1. Размер кристаллов в исходном покрытии и после отжигов при различных температурах

Фаза	Размер кристаллов, нм, при температуре, °C							
	20	400	600	800	1000	1100	1200	20–2
h - MoSi_2	15	16	18	18	–	–	–	–
t - MoSi_2	–	–	–	–	22	30	30	45
t - MoB	–	–	–	–	30	30	44	59
t - Mo_5Si_3	–	–	–	–	29	29	45	45

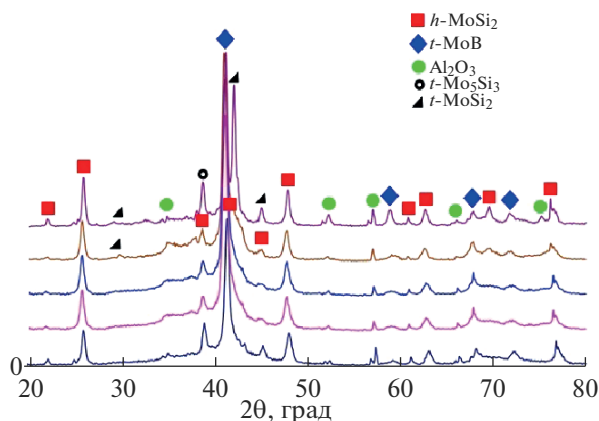


Рис. 2. Рентгенограммы покрытия при температурах 20, 400, 600, 800, 900°C (снизу—вверх).

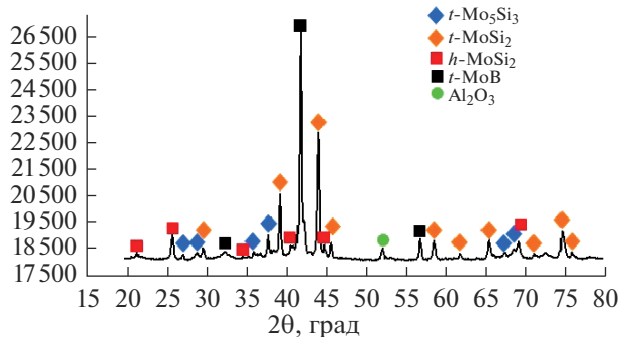


Рис. 3. Рентгенограмма покрытия при 1000°C.

На рис. 3 представлены результаты высокотемпературного РФА покрытия при температуре 1000°C. При данной температуре происходит фазовый переход, связанный с превращением гексагональной модификации h -MoSi₂ в тетрагональную фазу t -MoSi₂ (карточка 01-081-0164, ICDD), размер кристаллов t -MoSi₂ составляет 22 нм (табл. 1). Обратный фазовый переход возможен в температурном интервале 1800–1900°C [17]. Доля фазы h -MoSi₂ при 1000°C крайне мала. Наблюдается образование Mo₅Si₃ с тетрагональной структурой при этой температуре и фазы t -MoB. Размер кристаллов фазы t -Mo₅Si₃ составляет 29 нм, фазы t -MoB 30 нм.

При температуре до 1100°C внешний вид дифрактограммы существенно не изменяется, обнаруживаются линии от фаз t -MoB, t -MoSi₂, t -Mo₅Si₃ (рис. 4). Размер кристаллов t -MoSi₂ при температуре 1100°C увеличивается до 30 нм. Для дифрактограмм, снятых при 1100 (рис. 4) и 1200°C (рис. 5) с помощью программного обеспечения EVA, был проведен сдвиг снятого спектра на величину ~0.6 град (при $2\theta = 69^\circ$ – 70°). При 1200°C выявлены фазы t -MoB, t -MoSi₂, t -Mo₅Si₃. Размер кристаллов t -MoB увеличивается до 44 нм, а t -Mo₅Si₃

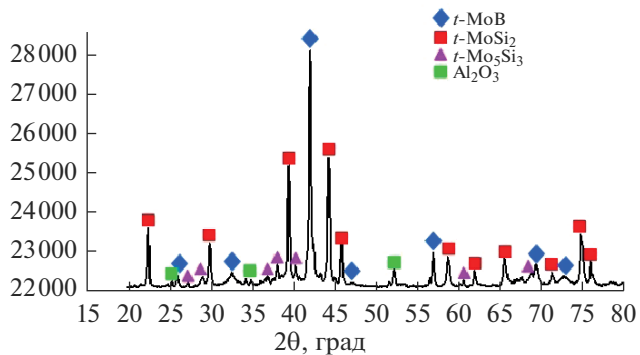


Рис. 4. Рентгенограмма покрытия при 1100°C.

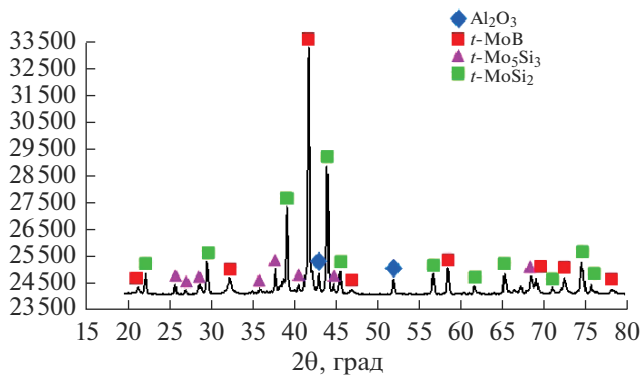


Рис. 5. Рентгенограмма покрытия при 1200°C.

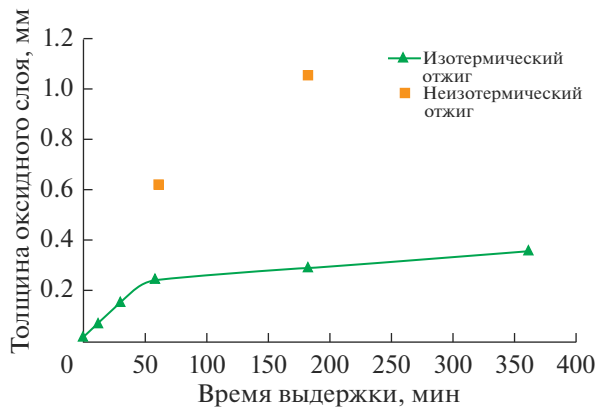


Рис. 6. Зависимость толщины оксидного слоя от времени выдержки.

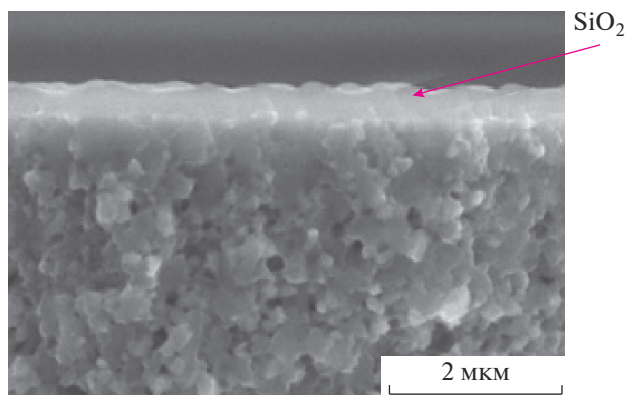


Рис. 7. Микроструктура покрытия Mo–Si–B после испытаний на жаростойкость в течение 6 ч при 1200°C.

до 45 нм. Такой фазовый состав сохраняется без изменений и после охлаждения до комнатной температуры, но при этом продолжается рост кристаллитов $t\text{-MoSi}_2$ и $t\text{-MoB}$ до 45 и 59 нм соответственно.

Результаты исследования процесса окисления представлены на рис. 6. В случае изотермического режима обработки зависимость толщины оксидного слоя Si : O от времени выдержки можно разбить на две основные зоны: а) интенсивное формирование оксидного слоя (до точки, соответствующей 60 мин), б) линейное окисление в интервале 1–6 ч. Вычисленные на основе полученных данных скорости окисления составили 210 нм/ч при формировании пленки Si : O и 24 нм/ч после образования слоя, обеспечивающего защиту от окисления.

В случае неизотермического отжига (рис. 6) толщина оксидного слоя превышала значения, полученные при том же времени выдержки, но в изотермическом режиме, в 2.6–3.6 раза, что связано с увеличением суммарного времени пребывания образца при повышенных температурах.

Разница результатов после различных режимов может быть объяснена лучшей сохранностью (сплошностью) оксидной пленки Si : O при неизотермическом режиме, поскольку она не подвергается термоудару при резкой выгрузке образца. При изотермическом отжиге велика вероятность локального адгезионного или когезионного отслоения пленки оксида кремния вследствие разницы коэффициентов термического расширения материала покрытия и образовавшегося на его поверхности оксида.

На рис. 7 представлена микроструктура покрытия $\text{Mo}_{40}\text{Si}_{40}\text{B}_{20}$ после 6-часовой изотермической выдержки на воздухе при температуре 1200°C. После отжига покрытия не происходит полного окисления. На поверхности формируется тонкий оксидный слой Si : O (SiO_2) толщиной примерно 400 нм. За ним следует неокисленный слой исходного покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом магнетронного напыления были нанесены покрытия $\text{Mo}_{40}\text{Si}_{40}\text{B}_{20}$ с мелкозернистой структурой, обладающие высокой структурной однородностью, сплошностью и успешно выдерживающие многочасовые испытания на стойкость к высокотемпературному окислению при температуре 1200°C. Такой тонкопленочный жаростойкий материал может быть перспективен для защиты различных ответственных деталей и узлов авиационной и ракетно-космической техники.

Авторы выражают благодарность Т.Б. Сагаловой за помощь в проведении исследований методом РФА. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00269.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ritt P., Sakidja R., Perepezko J.H.* Mo–Si–B based coating for oxidation protection of SiC–C composites // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 206. № 19–20. P. 4166–4172.
2. *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. Tec.* 2006. V. 201. P. 971–978.
3. *Totemeier T.C., Wright R.N., Swank W.D.* FeAl and Mo–Si–B intermetallic coatings prepared by thermal spraying // *Intermetallics.* 2004. №. 12. P. 1335–1344.
4. *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 // *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2013. V. 55. № 6. P. 645–651.
5. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bondarev A.V., Shtansky D.V., Levashov E.A.* Structure and Properties of Nanocomposite Mo–Si–B–(N) Coatings // *Prot. of Met. and Phys. Chem. of Surf.* 2015. V. 51. № 5. P. 794–802.
6. *Liu Z.D., Hou S.X., Liu D.Y., Zhao L.P., Li B., Liu J.J.* An experimental study on synthesizing sub-micron MoSi₂-based coatings using electrothermal explosion ultra-high speed spraying method // *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202. P. 2917–2921.
7. *Lemberg J.A., Ritchie R.O.* Mo–Si–B Alloys for Ultrahigh-Temperature Structural Applications // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. № 26. P. 3445–3480.
8. *Литовченко С.В., Береснев В.М., Чишкала В.А., Кунда А.Г.* Получение и физико-химические свойства оксидно-силицидных покрытий на молибдене // *ФИП PSE.* 2013. Т. 11. № 4. С. 393–405.
9. *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 // *Corros. Sci.* 2017. V. 123. P. 319–327.
10. *Westbrook J.H., Wood D.L.* “PEST” degradation in beryllides, silicides, aluminides, and related compounds // *J. Nucl. Mat.* 1964. V. № 12. P. 208–215.
11. *Ефименко Л.П., Сазонова М.В., Пугачев К.Э., Полякова И.Г.* Жаростойкость композитов системы MoSi₂–TiB₂–CrB₂ при температурах 900–1400°С // *Физ. и хим. стекла.* 2013. Т. 39. № 2. С. 308–325.
12. *Макаров А.В., Багаратьян Н.В., Збежнева С.Г., Алешко-Ожевская Л.А., Георгобуани Т.П.* Ионизация и фрагментация молекул В₂О₂ и ВО при электронном ударе // *Вестн. Моск. Ун-та, сер. 2, Химия.* 2000. Т. 41. № 4. С. 227–230.
13. *Eremina E.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Rogachev A.S., Kochetov N.A.* Obtaining the composite MoB material by means of force SHS compacting with preliminary mechanical activation of Mo–10% B mixture // *Chem. for Sustainable Develop.* 2005. V. 13. P. 197–204.
14. *Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Shvyndina N.V., Sviridovaa T.A.* Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation // *Cer. Int.* 2014. V. 40 P. 6541–6552.
15. *Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Саликова А.П., Васильева И.А., Гончукова Н.О., Ратушняк С.Л.* Реакционный синтез газонепроницаемых покрытий на основе системы борид циркония-нитрид кремния для защиты углерод-углеродных материалов // *Физ. и хим. стекла.* 2012. Т. 38. № 6. С. 755–767.
16. *Ban'kovskaya I.B., Vasilyeva I.A., Kolovertnov D.V.* Oxidation Processes in a Silicon–Boron–Zirconium Boride Composite in the Temperature Range 1000–1300°С // *Glass Phys. and Chem.* 2012. V. 38. № 3. P. 327–331.
17. *Lytovchenko S.V.* High-temperature silicides: Properties and application // *East Eur. J. Phys.* 2016. V. 3. № 3. P. 4–24.