

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541

**ЖАРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО
СПЛАВА (MoTaNbZrHf)SiB С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО
РАСПЫЛЕНИЯ**

© 2025 г. **Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А. Д. Чертова,
Н. В. Швындина, Е. А. Левашов**

*Университет науки и технологий “МИСИС”,
Ленинский проспект, 4с1, Москва, 119049, Россия
e-mail: kiryuhantsev.fv@misis.ru

Поступила в редакцию 07.10.2023 г.
После доработки 29.11.2024 г.
Принята к публикации 17.02.2025 г.

В настоящей работе при магнетронном распылении мишеней (MoTaNbZrHf)SiB и SiBC были получены: однослойные (MoTaNbZrHf)-Si-B, двух- и многослойные (MoTaNbZrHf)-Si-B/Si-B-C, а также нанокompозитные покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B-C. Особое внимание было уделено исследованию влияния повышенного содержания кремния на структуру и жаростойкость разработанных покрытий. Результаты показали, что однослойные и нанокompозитные покрытия обладают однородной структурой с равномерным распределением элементов по толщине. Двух- и многослойные покрытия содержали слои (MoTaNbZrHf)-Si-B/Si-B-C толщиной 9.1/3.9 и 1.7/0.6 мкм соответственно. Введение в состав покрытий (MoTaNbZrHf)-Si-B дополнительных кремнийсодержащих фаз привело к снижению удельного изменения массы с -3.1 до $0.15-0.20$ мг/см² при температуре 1000°C. Отжиги при температуре 1500°C показали, что двухслойные покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B/Si-B-C обладают минимальными толщиной оксидного слоя 9.2 мкм и удельной потерей массы 0.95 мг/см², что в 1.5 и 1.8 раза ниже значений, полученных для однослойного покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B. При 1600°C однослойное покрытие (MoTaNbZrHf)-Si-B полностью окислялись, в то время как двух- и многослойные покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B/Si-B-C фрагментарно сохранялись, что связано с высоким содержанием кремния в их составе.

Ключевые слова: покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B, жаростойкость, высокое содержание кремния, магнетронное распыление

DOI: 10.31857/S0044185625010064 **EDN:** LDJXUZ

ВВЕДЕНИЕ

В области материаловедения в настоящее время повышенное внимание уделяется исследованию высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС или HEA, high entropy alloys), представляющих собой сплавы, в состав которых входит от 5 до 10 и более элементов примерно в эквимолярном

или эквимолярном соотношении [1–8]. Сплавы интересны своими уникальными свойствами, проявляющимися из-за четырех эффектов, связанных с высокой энтропией, искажениями кристаллической решетки, замедленной диффузией компонентов сплава, “коктейльным” (синергетическим) эффектом [9]. ВЭС по сравнению с простыми системами демонстрируют

повышенные механические характеристики, такие как твердость, предел прочности при сжатии [10], имеют высокие износо- и коррозионную стойкость [11,12], стойкость к окислению и термическую стабильность [13, 14], высокую намагниченность насыщения и низкую коэрцитивную силу [15], специфические электрофизические свойства [16, 17].

Среди распространенных групп НЕА выделяются материалы а) на основе 3d переходных металлов (Fe, Co, Cr, Ni, Mn, Al, Ti, Cu, V), например сплав Кантора [18], б) на основе 4f переходных металлов (Gd, Dy, Lu, Tm, Tb, Y) [19], в) легкоплавкие сплавы (Al, Ti, Mg, Li, Be) [20], г) на основе тугоплавких металлов (Ta, Nb, Zr, Hf, W, V, Ti, Cr) [21,22] и др. Современные исследования все чаще посвящены разработке керамических (объемных) материалов, в которых роль металла играет ВЭС. Известны оксидные [23], карбидные [24], нитридные [25], реже – боридные [26] системы на основе ВЭС. Данные по силицидам ВЭС к настоящему времени сильно ограничены. Ближе к 2020 году появились первые результаты по созданию материалов на основе силицидов НЕА (MoNbTaTiW)Si₂ [27], (NbMoTaWV)Si₂ [28], (MoWCrTaNb)Si₂ [29], (MoWReCrV)Si₂ [30]. Причем исследуются как небольшие добавки Si (2–17 ат.%) [31, 32] к ВЭС, так и силицидные системы со стехиометрическим соотношением Si/НЕА = 2 [27–30, 33]. Перспективным направлением является создание жаростойкой керамики типа НЕА-Si-B, которая может прийти на замену материалов системы Mo-Si-B, предельные свойства которых уже достигнуты [34].

Ранее в нашей лаборатории с применением СВС-катодов были получены покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B, обладающие твердостью до 14 ГПа, упругим восстановлением 39%, хорошими трибологическими свойствами и жаростойкостью до 1500°C [35]. Данное исследование направлено на повышение жаростойкости указанных покрытий.

Известно, что повышение содержания кремния в покрытиях увеличивает их стойкость к высокотемпературному окислению, что было ранее показано на примере систем TiBSiN [36], MoSiBN [37], ZrMoSiB [38]. Повышение жаростойкости в этом случае связано с образованием на поверхности покрытий плотных защитных оксидных слоев на основе Si-O, препятствующих дальнейшей диффузии кислорода вглубь материала.

Еще одним из способов повышения жаростойкости покрытий является формирование

многослойных структур, содержащих помимо слоев основного материала дополнительные слои Si или его соединений (SiC, SiCN, Si₃N₄). Известны многослойные покрытия, такие как ZrB₂/SiC [39], которые устойчивы к окислению в течение более 300 ч при 900°C и 217 ч при 1500°C. В работе [40] магнетронным напылением были изготовлены многослойные покрытия BCx/SiC с высокой жаростойкостью до 1200°C, в то время как однослойные BCx полностью окислялись уже при 700°C. Механизм повышения жаростойкости покрытий при добавлении кремнийсодержащих слоев тот же, что и при легировании их кремнием. Введение дополнительных кремнийсодержащих слоев позволяет повысить термическую стабильность и жаростойкость покрытий, что было показано нами ранее при исследовании многослойных покрытий ZrSiB/SiBC [41], MoSiB/SiBC [42], TiAlSiCN/SiBCN [43]. В настоящей работе в качестве кремнийсодержащего слоя были выбраны ранее полученные покрытия в системе Si-B-C-(N) [44], характеризующиеся твердостью до 20 ГПа, упругим восстановлением до 53%, а также жаростойкостью выше 1200°C.

Целью данной работы является исследование структуры и определение жаростойкости покрытий с повышенным содержанием кремния, полученных при магнетронном распылении мишеней (MoTaNbZrHf)SiB и SiBC. Исследовались четыре типа покрытий: однослойные (SL, single-layer) основного состава (MoTaNbZrHf)-Si-B, двухслойные (DL, double-layer), нанесенные при последовательном распылении мишеней, многослойные (ML, multilayer), нанесенные при циклически повторяющемся распылении мишеней, и наноккомпозитные (NC, nanocomposite), нанесенные при одновременном распылении мишеней.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мишень для магнетронного распыления (Ø120 × 10 мм) была изготовлена сочетанием методов механического легирования, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и горячего прессования (ГП). Для получения порошковых гранул твердого раствора проводили механическое легирование (МЛ) смеси из металлических порошков Mo (ПМ-99,95), Nb (Н6П-3а), Hf (ГФМ-2), Ta (ТаПМ) и Zr (ПЦрК-1) при эквимолярном соотношении компонентов в планетарной центробежной мельнице “Активатор-2SL” (ООО

“Завод химического машиностроения”, Россия). Процесс проводился в герметичных барабанах из нержавеющей стали в среде Ag при скорости вращения 700 об/мин, соотношении масс компонентов смеси и размольных тел 1 : 15 и времени 30 мин. Далее в той же мельнице по аналогичным режимам готовились реакционные смеси полученных гранул с порошками: 60 ат.% Si (менее 63 мкм) и 5 ат.% В (Б-99А). СВС проводился в Ag (99.9995%). Продукты синтеза измельчали в шаровой вращающейся мельнице с использованием твердосплавных футеровки и размольных тел в течение 8 ч. ГП проводили на установке DSP-515 SA (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия) в графитовой пресс-форме диаметром 120 мм при температуре 1300°C, давлении 35 МПа и времени 10 мин. Вторая мишень SiBC (70%Si-25%B-5%C) диаметром 120 мм и толщиной 10 мм была получена по технологии горячего прессования на установке DSP-515 SA (Dr. Fritsch, Германия) [44].

Покрытия осаждались на установке типа УВН-2М, оснащенной дисковым магнетроном и источником газовых ионов [45]. Применялись подложки в форме дисков Ø30 мм (никелевый сплав ХН65ВМТЮ) и подложки прямоугольной формы (поликристаллический оксид алюминия ВК-100-1, монокристаллический кремний КДБ (111)). Осаждение на разные подложки велось в едином технологическом цикле. Перед нанесением покрытий металлические подложки шлифовались и полировались на автоматической машине Struers Rotopol. Ультразвуковая очистка проводилась на установке УЗДН-2Т в среде изопропилового спирта в течение 5 мин. Непосредственно перед нанесением покрытий поверхность подложек подвергалась ионной очистке с использованием ионного источника (напряжение составляло 2.5 кВ, ток 60 мА, время очистки 40 мин). Осаждение покрытий в режиме постоянного тока было реализовано с использованием двухканального блока питания с системой дугогашения марки Pinnacle Plus 5 × 5 (Advanced Energy). Мощность, подаваемая на мишень (MoTaNbZrHf)SiB составляла 1 кВт, на SiBC — 500 Вт. Давление и расход Ag (99.9995%) составляли 0.1–0.2 Па и 37.5 мл/мин соответственно. Дистанция напыления слоев (MoTaNbZrHf)-Si-B и Si-B-C фиксировалась на уровне 10 и 8 см соответственно. Дистанция и мощность при распылении мишени SiBC определялись ее относительно низкой электропроводностью и сниженной скоростью распыления. При нанесении двухслойных

покрытий (DL) длительность позиционирования подложек последовательно над каждым из магнетронов составляла 1 ч, суммарное время осаждения 2 ч. В случае многослойных покрытий (ML) суммарное время осаждения также составило 2 ч, время циклического позиционирования подложек над каждым из магнетронов 10 мин, количество циклов: 6. Нанокompозитные покрытия (NC) наносились в течение 1 ч при позиционировании подложек между магнетронами.

Химический состав покрытий определялся методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 (Horiba Jobin Yvon, Франция) [46]. Структура изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе S-3400 (Hitachi, Япония), оснащенный энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Noran 7 Thermo. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на приборе Phaser D2 (Bruker, США) с использованием излучения CuK α . Для исследования кинетики окисления покрытий были проведены изотермические отжиги в печи SNOL 7,2/1200 при температуре 1000°C и выдержках в течение 10, 30, 60 и 180 мин. Образцы в индивидуальных алундовых тиглях помещались в заранее нагретую до установленной температуры печь. По истечении времени выдержки образцы извлекались и охлаждались до комнатной температуры на воздухе, проводилась фотосъемка образцов. Были рассчитаны значения удельного изменения массы $\Delta m/S$ (Δm — изменение массы, S — площадь образца) покрытий в зависимости от времени выдержки. Для исследования жаростойкости покрытий (MoTaNbZrHf)-Si-B при более высоких температурах проводились неизотермические (нагрев и охлаждение образцов вместе с печью) отжиги в муфельной печи ТК 15.1800.ДМ.1Ф производства ООО “Термо-керамика” (Россия) при температурах 1500С и 1600°C, выдержка при каждой температуре составляла 10 мин. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 5 град./мин. Структура покрытий после испытаний изучалась методами РЭМ, ЭДС и РФА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны РЭМ-микрофотографии изломов покрытий. Согласно данным РЭМ, однослойное (SL) покрытие (MoTaNbZrHf)-Si-B имело толщину 12.0 мкм. Для двухслойного покрытия (DL), толщины

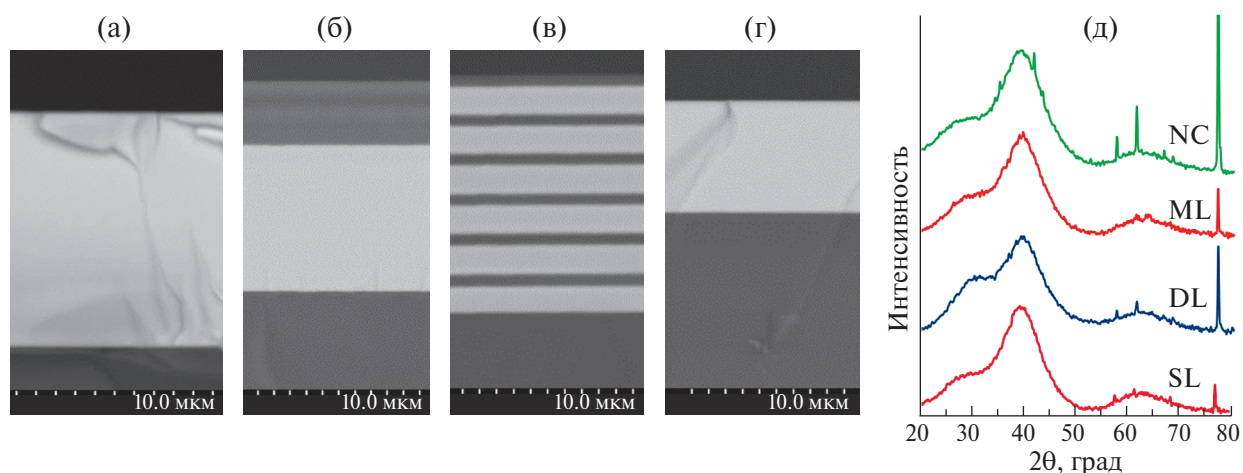


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии изломов покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г). Дифрактограммы покрытий (д).

слоев (MoTaNbZrHf)-Si-B и Si-B-C составляли 9.1 и 3.9 мкм соответственно. Более светлый слой на микрофотографии соответствует (MoTaNbZrHf)-Si-B, более темный — Si-B-C. Суммарная толщина многослойного покрытия (ML) составляла 13.9 мкм, причем толщины индивидуальных слоев (MoTaNbZrHf)-Si-B и Si-B-C составляли 1.7 и 0.6 мкм соответственно. В случае NC покрытия снижение значений толщины до 6.7 мкм объясняется увеличением дистанции напыления при расположении столика с подложками в положении между магнетронами. Согласно результатам РЭМ-исследований, все образцы характеризовались плотной малодефектной структурой с отсутствием выраженных границ зерен. Подавление формирования столбчатой структуры выгодно отличает полученные покрытия от известных двух- и трехкомпонентных ионно-плазменных покрытий, в которых реакционная диффузия атомов кислорода по границам зерен, как правило, приводит к катастрофическому окислению при высокотемпературном нагреве на воздухе [47, 48].

Результаты РФА покрытий представлены на рис. 1 д. Помимо узких рефлексов, соответствующих подложке из Al_2O_3 , на рентгенограммах присутствуют гало в положениях 2θ : $\sim 27^\circ$, $\sim 40^\circ$ и $\sim 62^\circ$, типичные для аморфных покрытий. Таким образом, вследствие конкурирующего роста различных силицидных фаз в процессе формирования покрытий, введения в состав одновременно нескольких аморфизирующих элементов (Si и B) [49, 50], а также прерывания роста кристаллитов при послойном осаждении [51], все покрытия имели аморфную

структуру. Незначительные отличия по интенсивности рентгенограмм объясняются разными толщинами покрытий. РФА-исследования, выполненные для покрытий на металлических подложках, также установили аморфное строение покрытий.

Типичные элементные профили покрытий представлены на рис. 2. Исследования методом ОЭСТР показали, что SL покрытие содержит, ат. %: 51 Si, 7 B, 7 Zr, 7 Nb, 8 Mo, 10 Ta, 10 Nb. В покрытиях были обнаружены незначительные примеси кислорода и железа. Металлические примеси можно объяснить натиранием материала размоленных тел в процессе изготовления мишени для распыления [52, 53]. Все элементы были равномерно распределены по толщине покрытий. Близкий состав имел нижний слой в двухслойном покрытии DL. Верхний слой DL покрытия содержал, ат. %: 78 Si, 13 B, 9 C. Таким образом, на поверхности DL покрытия достигалась повышенная концентрация кремния. Слои в ML покрытиях имели состав близкий к составу соответствующих слоев в DL покрытиях. NC покрытия имели следующий состав, ат. %: 61 Si, 12 B, 9 C, 3 Zr, 3 Nb, 3 Mo, 4 Ta, 5 Hf. По сравнению с базовым SL покрытием наблюдался рост концентрации кремния на 10 ат. % и бора на 5 ат. % при общем снижении концентраций металлов.

Результаты изотермических отжигов при $1000^\circ C$ показали, что для SL покрытия наблюдалось резкое снижение $\Delta m/S$ до 3.1 мг/см^2 при выдержке в течение 10 мин (рис. 3а), что связано с отслоением покрытия (рис. 3б) вследствие его низкой адгезионной прочности

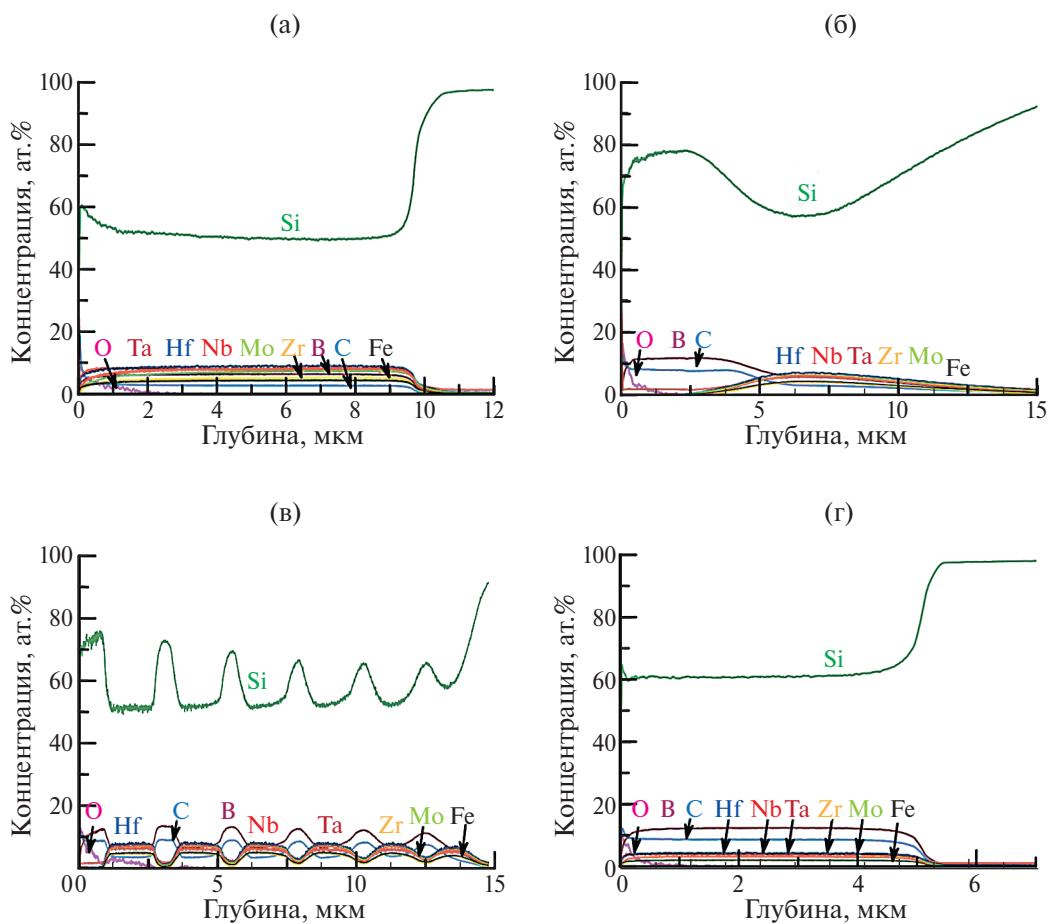


Рис. 2. Элементные ОЭСТР-профили покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г).

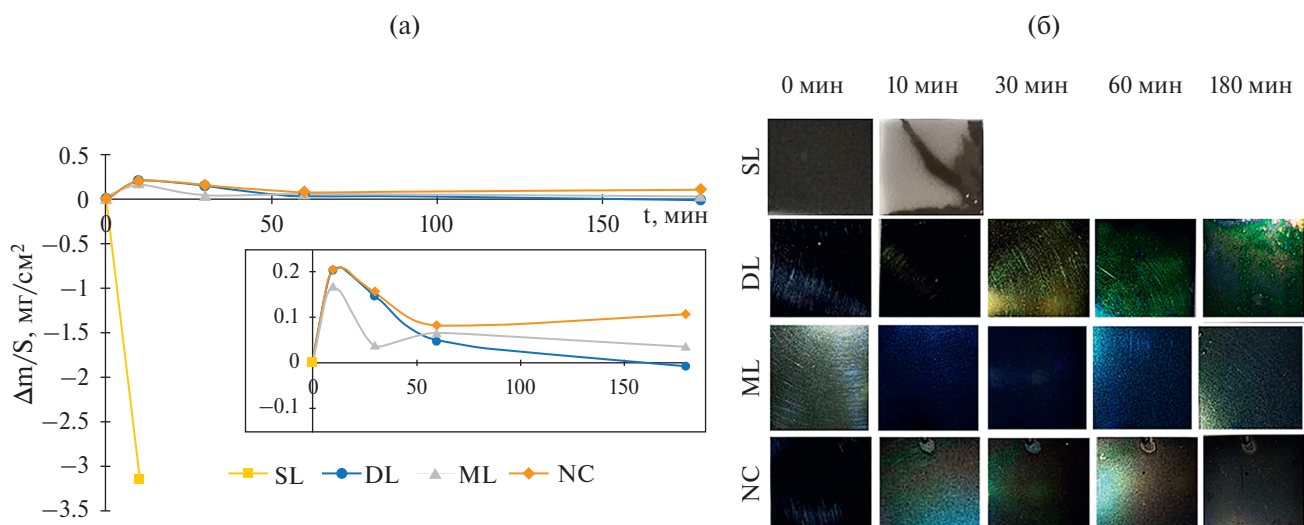


Рис. 3. Зависимость $\Delta m/S$ от времени выдержки (а) и внешний вид (б) покрытий в процессе отжига при температуре 1000°C и выдержках от 0 до 180 мин.

и трещиностойкости, а также возможных структурных превращений, сопровождающихся изменением объема фазовых составляющих [45]. В случае DL-, ML-, NC-покрытий внешний вид образцов после различных временных выдержек менялся незначительно, выраженных отслоений, вспучиваний, трещин и других дефектов на поверхности заметно не было. Закономерности изменения параметра $\Delta m/S$ от времени выдержки для покрытий DL, ML, NC были близкими (рис. 3а). Рост $\Delta m/S$ до 0.15–0.21 мг/см² в течение 10 мин связан с образованием на поверхности этих покрытий плотной защитной оксидной пленки. При последующих нагревах и выдержках данная пленка препятствует интенсивному окислению покрытий. При выдержках в диапазоне от 60 до 180 мин параметр либо снижался (ML, DL), либо оставался стабильным (NC).

На рис. 4 приведены РЭМ-микротографии поверхности покрытий после отжига при температуре 1500°C с выдержкой 10 мин. На поверхности покрытий SL, DL, ML, NC образуется слой, состоящий преимущественно из боросиликатного стекла Si:B:O (серые области без выраженных структурных особенностей на РЭМ-изображениях). Площадь, занятая данной фазой заметно увеличивается при переходе от SL к DL, ML, NC, что свидетельствует о справедливости предположения, связывающего защитные свойства поверхностного

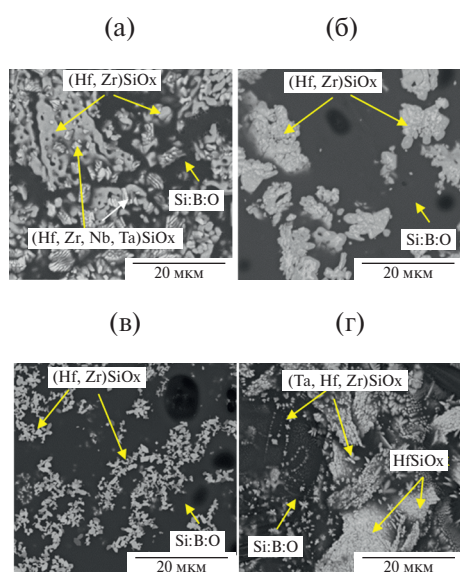


Рис. 4. РЭМ-микротографии поверхности покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г) после отжига при температуре 1500°C с выдержкой 10 мин.

оксида с концентрацией кремния в покрытиях. В слоях a-Si:B:O содержатся зерна кристаллических кислородсодержащих фаз: (Hf,Zr)SiO_x (покрытия SL, DL, ML), (Ta,Hf,Zr)SiO_x и HfSiO_x (покрытия NC). Размеры отдельных зерен и их агломератов этих фаз снижаются с 5–20 мкм до 0.5–4.5 мкм при переходе от SL к покрытиям DL, ML, NC.

РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС-карты распределения элементов покрытий SL, DL, ML и NC после отжига при температуре 1500°C представлены на рис. 5. На поверхности SL покрытия сформировалась защитная пленка на основе a-Si:B:O, содержащая преимущественно кристаллиты (Hf,Zr,Nb,Ta)SiO_x размером 0.6–1.6 мкм в приповерхностном слое и кристаллиты (Hf,Zr)SiO_x размером 100–500 нм внутри пленки. Для покрытия DL наблюдалось формирование защитной пленки на основе a-Si:B:O с частицами (Hf,Zr)SiO_x размером 0.2–1.2 мкм, расположенных на поверхности образца и на границе “защитная пленка–неокисленное покрытие”. Пленка, образовавшаяся в процессе отжига на поверхности покрытия

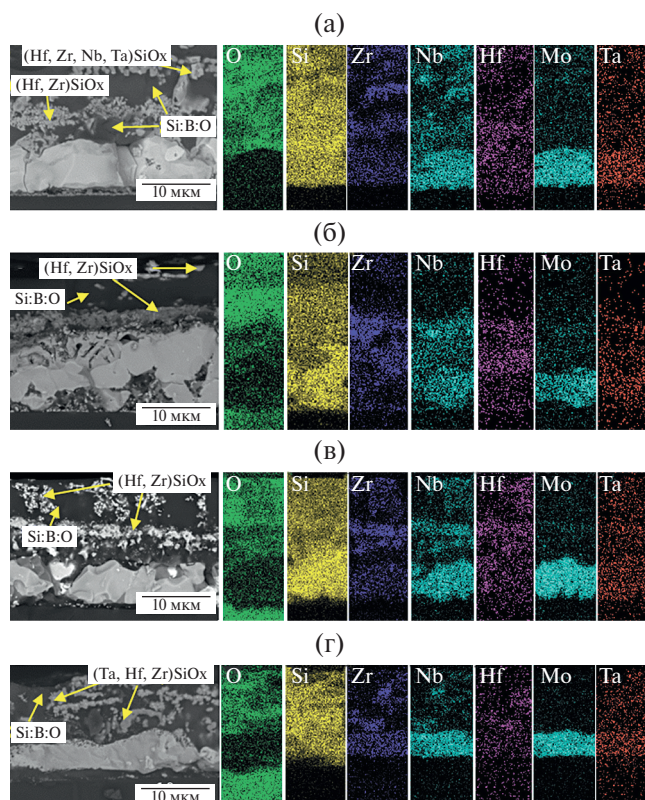


Рис. 5. РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС-карты для покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г) после отжига при температуре 1500°C.

ML, состояла из нескольких слоев: а) верхний слой на основе α -Si:B:O с локально расположенными кристаллитами (Hf,Zr)SiO_x размером 150–700 нм; б) средний слой, содержащий более крупные частицы (Hf,Zr)SiO_x размером от 0.8 до 1.7 мкм; в) нижний слой, состоящий из α -Si:B:O+(Hf,Zr)SiO_x. На поверхности покрытия NC сформировалась защитная пленка, состоящая из аморфной матрицы α -Si:B:O и кристаллитов (Ta,Hf,Zr)SiO_x размером от 0.2 до 2.0 мкм.

Толщины защитных пленок для покрытий SL, DL, ML и NC, отожженных при 1500°C, составили 13.3, 9.2, 12.7 и 10.7 мкм (рис. 6а) соответственно. Также были определены удельное изменение массы покрытий (рис. 6б) и разница между толщиной исходного покрытия и толщиной неокисленного слоя, характеризующие степень выгорания покрытий (потерю массы) в процессе отжига (рис. 6а). Минимальными толщиной кислородсодержащего слоя и потерей массы характеризовалось покрытие DL. Этот факт может быть связан с большой толщиной верхнего слоя SiBC, характеризующегося повышенным содержанием кремния, что в свою очередь ускоряет формирование защитного слоя Si:B:O на поверхности.

Таким образом, отжиг на воздухе при 1500°C показал, что наблюдается корреляция между площадью поверхности отожженных покрытий, занятой фазой Si:B:O, и их защитными свойствами. Увеличение площади Si:B:O, а также

снижение размера кристаллитов кислородсодержащих фаз приводят к росту жаростойкости покрытий.

На рис. 7 приведены РЭМ-микрофотографии поверхности покрытий после отжига при температуре 1600°C с выдержкой 10 мин. На поверхности покрытий SL, DL, ML, NC образуется слой, состоящий из боросиликатного стекла Si:B:O и зерен кристаллических кислородсодержащих фаз: (Hf,Zr,Nb,Ta)SiO_x (покрытия SL и NC), (Hf,Zr)SiO_x (покрытия DL и ML). Для всех покрытий зерна кислородсодержащих фаз имеют преимущественно дендритную форму. Причем минимальный размер частиц 0.5–5.0 мкм наблюдается для покрытия ML.

РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС-карты распределения элементов покрытий SL, DL, ML и NC после отжига при температуре 1600°C представлены на рис. 8. Покрытие SL полностью окислилось в процессе отжига с образованием слоя толщиной 90 мкм на основе α -Si:B:O с частицами (Hf,Zr,Nb,Ta)SiO_x. При исследовании поперечного излома покрытия DL 90% исследованной площади образца соответствовали полному окислению покрытия с формированием слоя α -Si:B:O+(Hf,Zr)SiO_x толщиной 60 мкм. На 10% исследованной площади выявлялись участки неокисленного покрытия DL толщиной 12 мкм (рис. 8б). Увеличение толщины неокисленного слоя покрытия при повышении температуры отжига может быть связано с изменением объема фазовых составляющих

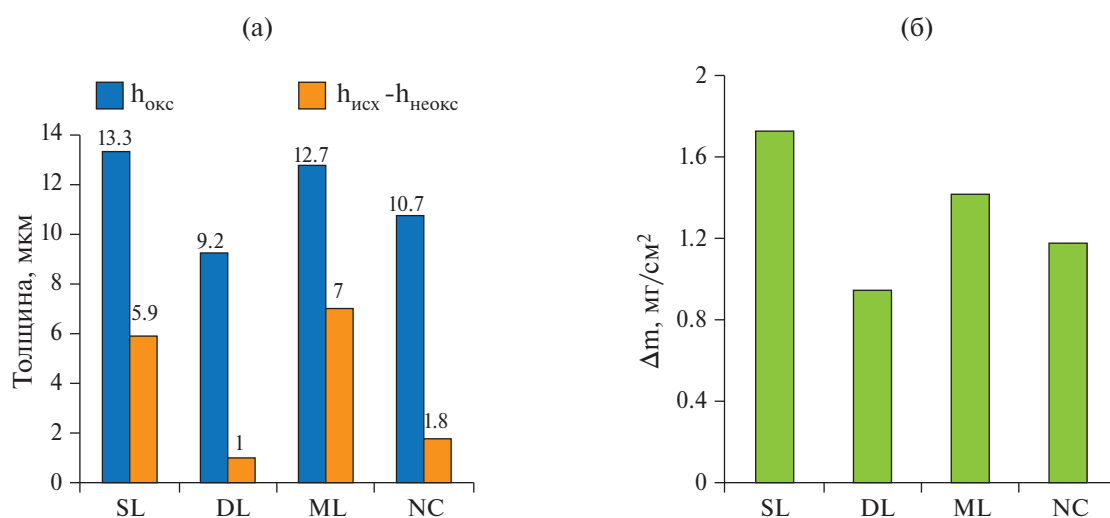


Рис. 6. Толщина окисленного слоя ($h_{\text{окс}}$) и разница между толщиной исходного покрытия и толщиной неокисленного слоя после отжига (а) и удельное изменение массы ($\Delta m/S$) (б) при температуре 1500°C ($h_{\text{исх}} - h_{\text{неокс}}$) для покрытий SL, DL, ML, NC.

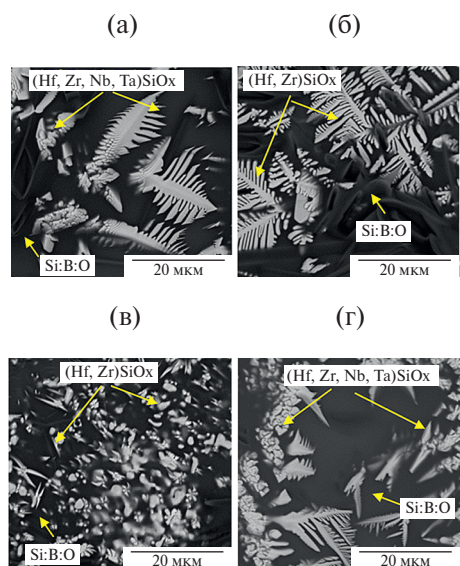


Рис. 7. РЭМ-микрофотографии поверхности покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г) после отжига при температуре 1500°C с выдержкой 10 мин.

в результате структурных превращений [54]. Толщина кислородсодержащего слоя для покрытия DL составила 13 мкм. В случае покрытия ML участки сохранившегося неокисленного покрытия занимали 25% от исследованной площади излома образца (рис. 8в). Состав и структура защитной пленки были идентичны данным, полученным при температуре 1500°C. Толщины защитной пленки и неокисленного слоя для покрытия ML составили 17 и 13 мкм соответственно. Покрытие NC сохранилось фрагментарно (рис. 8г). Сохранившиеся участки покрытия были окружены кислородсодержащей пленкой на основе Si:B:O.

Согласно данным РФА, для всех покрытий после отжига при температуре 1500°C наблюдается образование следующих фаз: силицидов $t\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ (ICDD 82-9452) и $h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$ (ICDD 79-4988), соответствующих неокисленному слою покрытия, а также силиката гафния $t\text{-HfSiO}_4$ (ICDD 77-1759), оксидов $o\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (ICDD 25-0922) и $m\text{-HfO}_2$ (ICDD 34-0104), относящихся к защитной пленке (рис. 9а). Также нельзя исключать образование оксида $m\text{-ZrO}_2$, положение линий которого совпадает с положением пиков $m\text{-HfO}_2$. Для покрытий SL, DL и NC пики с максимальной интенсивностью соответствовали фазе $t\text{-HfSiO}_4$, для покрытия ML максимальной интенсивностью обладали пики $m\text{-HfO}_2$. Основные пики $t\text{-HfSiO}_4$ были обнаружены в положениях $2\theta = 20.1^\circ, 27.2^\circ, 35.7^\circ, 47.6^\circ$.

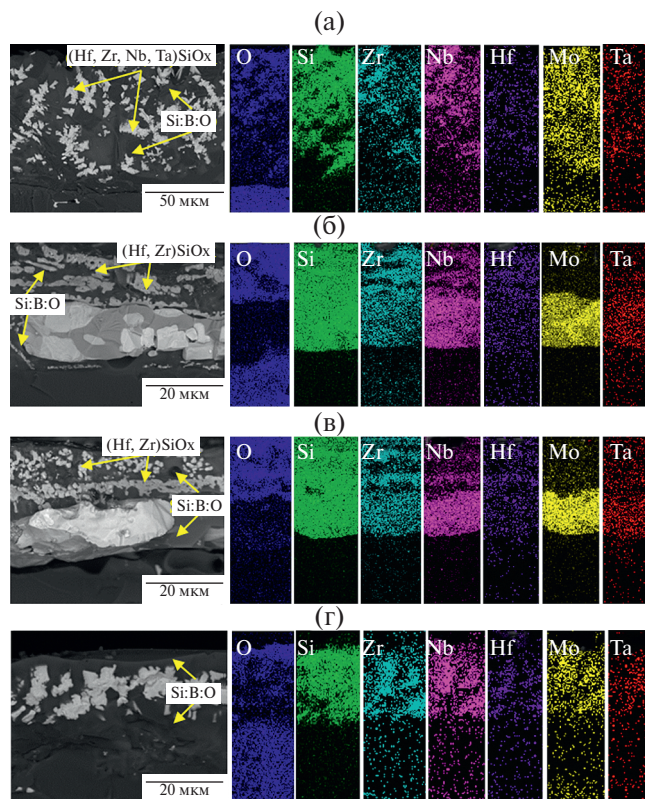


Рис. 8. РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС-карты для покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г) после отжига при температуре 1600°C.

Размеры кристаллитов этой фазы, определенные по формуле Дебая–Шеррера для неперекрывающегося пика при $2\theta = 20.1^\circ$, составил ~ 50 нм для покрытий SL, NC и ~ 30 нм для покрытий DL и ML. Стоит отметить, что для покрытия ML аморфное гало, наблюдаемое в исходном состоянии, сохранялось после отжига при температуре 1500°C.

Рентгенограммы покрытий, отожженных при температуре 1600°C, представлены на рис. 9б. Наблюдалось образование новых оксидных фаз $h\text{-MoO}_3$ (ICDD 77-1759) (SL, DL, ML, NC), $m\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (ICDD 68-0148) (SL), $t\text{-NbO}_2$ (ICDD 74-2387) (DL, ML, NC). Стоит отметить отсутствие пиков от фаз $t\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ и $h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$ для покрытий SL и DL, что связано с их значительным окислением (рис. 8а, б). Для покрытия ML наблюдался рост интенсивности пиков фазы $t\text{-HfSiO}_4$ по сравнению с отжигами при 1500°C. Пики от силицидов $t\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ и $h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$, соответствующие неокисленному слою покрытия, сохранились, однако их интенсивность снизилась в ~ 2.5 раза по сравнению с 1500°C. Для образца NC общая интенсивность пиков снизилась

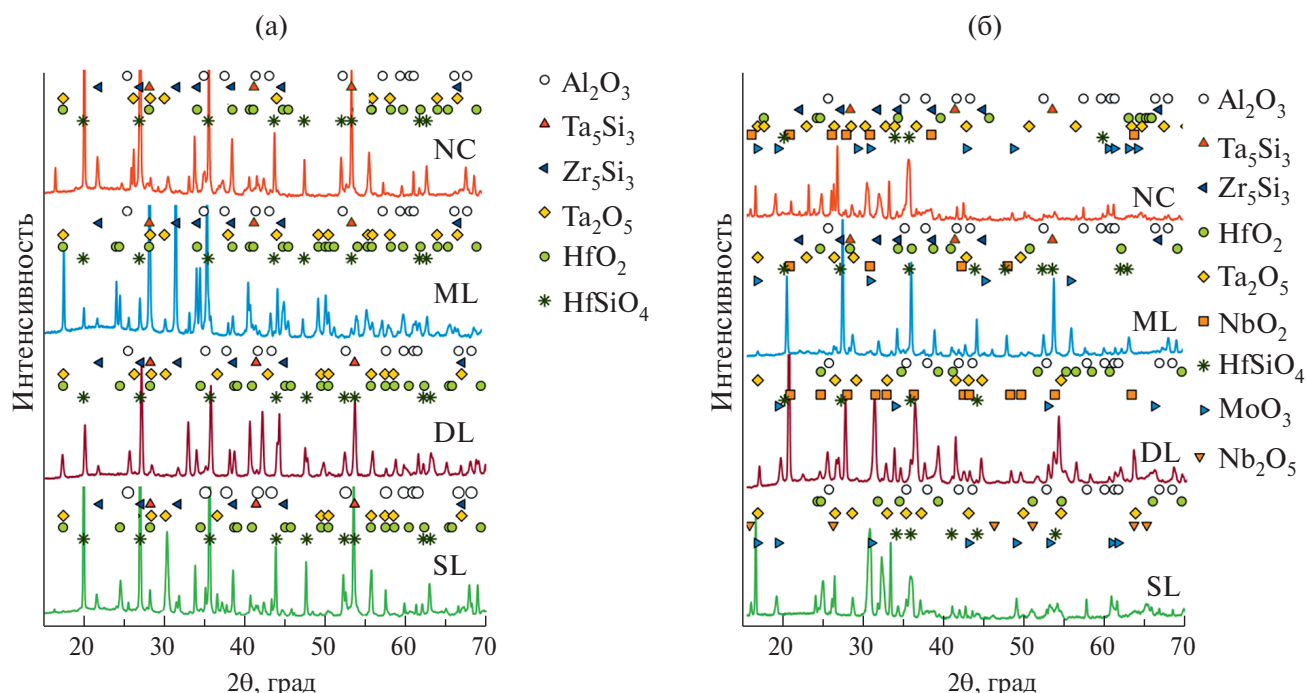


Рис. 9. Рентгенограммы покрытий после отжига при 1500 (а) и 1600°C (б).

в 5 раз, при этом выявлялись низкоинтенсивные пики от фаз $t\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ и $h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$.

Таким образом, отжиг на воздухе при 1600°C показал, что лучшей стойкостью к окислению характеризуется покрытие ML. Схожий положительный эффект от использования в архитектуре покрытий слоев кремнийсодержащих фаз наблюдался в работах [43, 55], посвященных исследованию покрытий $\text{TiAlSiCN}/\text{SiBCN}$. Высокие диффузионно-барьерные характеристики слоев SiBCN обеспечивали рост жаростойкости за счет подавления диффузии компонентов к поверхности из слоев основного состава, TiAlSiCN .

ВЫВОДЫ

Методом магнетронного распыления были получены однослойные (SL) покрытия $(\text{MoTaNbZrHf})\text{-Si-B}$, а также одно- (NC), двух- (DL) и многослойные (ML) покрытия с повышенной концентрацией кремния, осажденные при последовательном или одновременном распылении мишеней $(\text{MoTaNbZrHf})\text{SiB}$ и SiBC .

Покрытия SL и NC толщиной 12.0 и 6.7 мкм, характеризовались однородной структурой и равномерным распределением элементов по толщине. Для двухслойного покрытия, толщины слоев $(\text{MoTaNbZrHf})\text{-Si-B}$ и Si-B-C составляли 9.1 и 3.9 мкм соответственно. Многослойное

покрытие толщиной 13.9 мкм состояло из индивидуальных слоев $(\text{MoTaNbZrHf})\text{-Si-B}$ и Si-B-C толщиной 1.7 и 0.6 мкм соответственно.

Результаты изотермических отжигов показали, что покрытия DL, ML и NC, полученные с использованием мишени SiBC характеризуются минимальным удельным изменением массы $\Delta m/S = 0.15\text{--}0.21$ мг/см² и по стойкости к окислению при температуре 1000°C превосходят однослойные покрытия SL, имеющие $\Delta m/S = -3.1$ мг/см².

Неизотермические отжиги показали, что все покрытия сохраняют свои защитные свойства при температуре 1500°C. Удельное изменение массы покрытий снижалось в 1.2–2.0 раза при переходе от однослойного покрытия SL к покрытиям DL, ML и NC. При температуре 1600°C покрытия SL и NC полностью окислились, в то время как покрытия DL и ML фрагментарно сохранились, что связано с положительным влиянием добавки SiBC , характеризующийся повышенным содержанием кремния.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ren J., Zhang Y., Zhao D., Chen Y., Guan S., Liu Y. et al. // *Nature*. 2022. V. 608. P. 62–68.
<https://doi.org/10.1038/s41586-022-04914-8>
2. Pan Q., Zhang L., Feng R., Lu Q., An K., Chuang A.C. et al. // *Science*. 2021. V. 374. P. 984–989.
3. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. // *Nature Reviews Materials*. 2019. V. 4. P. 515–534.
<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
4. Tsai M.H., Yeh J.W. // *Materials Research Letters*. 2014. V. 2. P. 107–123.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
5. Li J., Huang Y., Meng X., Xie Y. // *Advanced Engineering Materials*. 2019. V. 21. 1900343.
<https://doi.org/10.1002/ADEM.201900343>
6. Gao M.C., Liaw P.K., Yeh J.W., Zhang Y. // *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*. 2016. P. 1–516.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5/COVER>
7. Gromov V.E., Kononov S. V., Ivanov Y.F., Osintsev K.A. // *Structure and Properties of High-Entropy Alloys*. 2021. V. 107.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-78364-8>
8. Rogachev A.S. // *Physics of Metals and Metallography*. 2020. V. 121. P. 733–764.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X20080098>
9. Dewangan S.K., Mangish A., Kumar S., Sharma A., Ahn B., Kumar V. // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 2022. V. 35. P. 101211.
<https://doi.org/10.1016/J.JESTCH.2022.101211>
10. Wang M., Wen Z., Ma B., Liu J., Zou Z., Zhao Y. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. V. 893. P. 162242.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.162242>
11. Wu M., Setiawan R.C., Li D.Y. // *Wear*. 2022. V. 492–493. P. 204231.
<https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2021.204231>
12. Gao S., Cao J., Qiu Z., Yan X. // *Materials Letters*. 2022. V. 321.
<https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2022.132393>
13. Ji F., Wang Z., Wu L. // *Materials Today Communications*. 2022. V. 32. P. 104063.
<https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.104063>
14. Zhang Y., Liu M., Sun J., Li G., Zheng R., Xiao W., et al. // *Materials Science and Engineering: A*. 2022. V. 835. P. 142670.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2022.142670>
15. Kumari P., Mishra R.K., Gupta A.K., Mohapatra S., Shahi R.R. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. V. 931. P. 167451.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167451>
16. Kitagawa J. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2022. V. 563. P. 170024.
<https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2022.170024>
17. Poliakov M., Kovalev D., Vadchenko S., Moskovskikh D., Kiryukhantsev-Korneev P., Volkova L., et al. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. art. № 2004.
<https://doi.org/10.3390/nano13132004>
18. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. V. 375–377. P. 213–218.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2003.10.257>
19. Xue L., Shao L., Zhang B., Li Z., Cheng J., Shen B. // *Journal of Rare Earths*. 2024. V. 42. P. 129–136.
<https://doi.org/10.1016/J.JRE.2022.12.001>
20. Wang Z., Chen S., Yang S., Luo Q., Jin Y., Xie W. et al. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2023. V. 151. P. 41–65.
<https://doi.org/10.1016/J.JMST.2022.11.054>
21. Fan X.J., Qu R.T., Zhang Z.F. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2022. V. 123. P. 70–77.
<https://doi.org/10.1016/J.JMST.2022.01.017>
22. Zhu C., Li Z., Hong C., Dai P., Chen J. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020. V. 93.
<https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2020.105357>
23. Lin M.I., Tsai M.H., Shen W.J., Yeh J.W. // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. P. 2732–2737.
<https://doi.org/10.1016/J.TSF.2009.10.142>
24. Tunes M.A., Fritze S., Osinger B., Willenshofer P., Alvarado A.M., Martinez E. et al. // *Acta Materialia*. 2023. V. 250. P. 118856.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118856>
25. Wang B., Wang Q., Sun B., Mo J., Guo Y., Liang X. et al. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2023. V. 149. P. 31–41.
<https://doi.org/10.1016/J.JMST.2022.12.010>
26. Dong S., Zhou H., Hu X., Zhang J., Li Y., Shang W. et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. P. 18233–18244.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.01.305>
27. Gild J., Braun J., Kaufmann K., Marin E., Harrington T., Hopkins P. et al. // *Journal of Materials*. 2019. V. 5. P. 337–343.
<https://doi.org/10.1016/J.JMAT.2019.03.002>
28. Yi G., Ding Y., Cheng Y., Zhang P., Wang X., Liang X. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. V. 916. P. 165384.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.165384>
29. Liu D., Huang Y., Liu L., Zhang L. // *Materials Letters*. 2020. V. 268. P. 127629.
<https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2020.127629>
30. Guo Z., Zhang L., Qiao Y., Gao Q., Xiao Z. // *Scripta Materialia*. 2022. V. 218. P. 114798.
<https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2022.114798>

31. *Chen Y., Gao X., Qin G., Chen R., Guo J.* // *Materials Letters*. 2023. V. 335. P. 133832.
<https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2023.133832>
32. *Xu Z.Q., Ma Z.L., Tan Y., Wang M., Zhao Y., Cheng X.W.* // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. V. 900. P. 163517.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.163517>
33. *Xiao Z., Zhang L., Guo Z.* // *Computational Materials Science*. 2022. V. 203. P. 111116.
<https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2021.111116>
34. *Galetz M.C., Ulrich A.S., Hasemann G., Krüger M.* // *Intermetallics*. 2022. V. 148. P. 107620.
<https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2022.107620>
35. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Chertova A.D., Chudarin F.I., Patsera E.I., Levashov E.A.* // *Surface and Coating Technology*. 2024. (in press)
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128141>
36. *Fabrizi A., Cecchini R., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sheveyko A.N., Spigarelli S., Cabibbo M.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. V. 53. P. 452–459.
<https://doi.org/10.1134/S2070205117030066>
37. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Andreev S.O., Shvyndina N.V., Levashov E.A., Timofeev A.N., Shtansky D.V.* // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2014. V. 55. P. 645–651.
<https://doi.org/10.3103/S106782121406011X>
38. *Kiryukhantsev-Korneev P., Sytchenko A., Pogozhev Y., Vorotilo S., Orekhov A., Loginov P. et al.* // *Materials*. 2021. V. 14.
<https://doi.org/10.3390/MA14081932>
39. *Yao X.Y., Li H.J., Zhang Y.L., Ren J.J., Yao D.J., Tao J.* // *Corrosion Science*. 2012. V. 57. P. 148–153.
<https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2011.12.023>
40. *Bae K.E., Chae K.W., Park J.K., Lee W.S., Baik Y.J.* // *Surface and Coatings Technology*. 2015. V. 276. P. 55–58.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.06.053>
41. *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Lemesheva M.V., Shvyndina N.V., Levashov E.A., Potanin A.Y.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018. V. 54. P. 1147–1156.
<https://doi.org/10.1134/S207020511806014X/FIGURES/10>
42. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Potanin A.Y.* // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2019. V. 59. P. 698–708.
<https://doi.org/10.3103/S106782121806010X>
43. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Kuptsov K.A., Tabachkova N.Y., Andreev N.V., Sagalova T.B., Golizadeh M. et al.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2021. V. 57. P. 1008–1024.
<https://doi.org/10.1134/S2070205121050130/FIGURES/11>
44. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sheveyko A.N., Levashov E.A., Shtansky D.V.* // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2015. V. 56. P. 540–547.
<https://doi.org/10.3103/S1067821215050077/METRICS>
45. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V. et al.* // *Surface and Coatings Technology*. 2022. P. 128141.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128141>
46. *Kiryukhantsev-Korneev P.V.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2012. V. 48. P. 585–590.
<https://doi.org/10.1134/S207020511205005X>
47. *Lange A., Braun R., Heilmaier M.* // *Intermetallics*. 2014. V. 48. P. 19–27.
<https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2013.09.007>
48. *Choi Y.J., Yoon J.K., Kim G.H., Yoon W.Y., Doh J.M., Hong K.T.* // *Corrosion Science*. 2017. V. 129. P. 102–114.
<https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2017.10.002>
49. *Asempah I., Xu J., Yu L., Wang L.* // *Ceramics International*. 2019. V. 45. P. 19395–19403.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.06.192>
50. *Xie Z.W., Wang L.P., Wang X.F., Huang L., Lu Y., Yan J.C.* // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2011. V. 21.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61628-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61628-2)
51. *Shi X., Zhao Y., Gao X., Li J., Chen J., You Y. et al.* // *Ceramics International*. 2024. V. 50. P. 1166–1178.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.10.209>
52. *Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V.* // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. V. 66. P. 433–453.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030116>
53. *Kovalev D.Y., Potanin A.Y., Levashov E.A., Shkodich N.F.* // *Ceramics International*. 2016. V. 42. P. 2951–2959.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.10.078>
54. *Rakhadilov B., Kakimzhanov D., Buitkenov D., Abdullina S., Zhurerova L., Sagdoldina Z.* // *Crystals*. 2022, V. 12, Page 1388.
<https://doi.org/10.3390/CRYST12101388>
55. *Golizadeh M., Kuptsov K.A., Shvyndina N.V., Shtansky D.V.* // *Surface and Coatings Technology*. 2017. V. 319. P. 277–285.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.04.016>