

---

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: kiryuhansev.fy@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 нанокомпозитные 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 нанокомпозитные 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 кремний-содержащих фаз привело к снижению удельного изменения массы с –3.1 до 0.15–0.20 мг/см<sup>2</sup> 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/см<sup>2</sup>, 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 многослойное 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 высокоэнтропийных сплавов (ВЭС или НЕА, high entropy alloys), представляющих собой сплавы, в состав которых входит от 5 до 10 и более элементов примерно в эквиатомном

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 ( $\text{MoNbTaTiW}$ ) $\text{Si}_2$  [27], ( $\text{NbMoTaWV}$ ) $\text{Si}_2$  [28], ( $\text{MoWCrTaNb}$ ) $\text{Si}_2$  [29], ( $\text{MoWReCrV}$ ) $\text{Si}_2$  [30]. Причем исследуются как небольшие добавки Si (2–17 ат.%) [31, 32] к ВЭС, так и силицидные системы со стехиометрическим соотношением  $\text{Si}/\text{HEA} = 2$  [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 ( $\text{MoTaNbZrHf}$ )-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  $\text{TiBSiN}$  [36],  $\text{MoSiBN}$  [37],  $\text{ZrMoSiB}$  [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 ( $\text{SiC}$ ,  $\text{SiCN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Известны многослойные покрытия, такие как  $\text{ZrB}_2/\text{SiC}$  [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  $\text{ZrSiB/SiBC}$  [41],  $\text{MoSiB/SiBC}$  [42],  $\text{TiAlSiCN/SiBCN}$  [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 мишней ( $\text{MoTaNbZrHf}$ ) $\text{SiB}$  и  $\text{SiBC}$ . Исследовалось четыре типа покрытий: однослойные (SL, single-layer) основного состава ( $\text{MoTaNbZrHf}$ )-Si-B, двухслойные (DL, double-layer), нанесенные при последовательном распылении мишней, многослойные (ML, multilayer), нанесенные при циклически повторяющемся распылении мишней, и нанокомпозитные (NC, nanocomposite), нанесенные при одновременном распылении мишней.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мишень для магнетронного распыления ( $\varnothing 120 \times 10$  мм) была изготовлена сочетанием методов механического легирования, само-распространяющегося 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 (НБП-3а), Hf (ГФМ-2), Ta (ТаПМ) и Zr (ПЦрК-1) при эквиатомном 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 Ar (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%В-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 КДВ (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 Ar (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. Нанокомпозитные 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), оснащенном энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Noran 7 Thermo. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на приборе Phaser D2 (Bruker, США) с использованием излучения CuKa. 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 алюндовых 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  $\Delta m/S$  ( $\Delta m$  – 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 “Термокерамика” (Россия) при температурах 1500°C 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

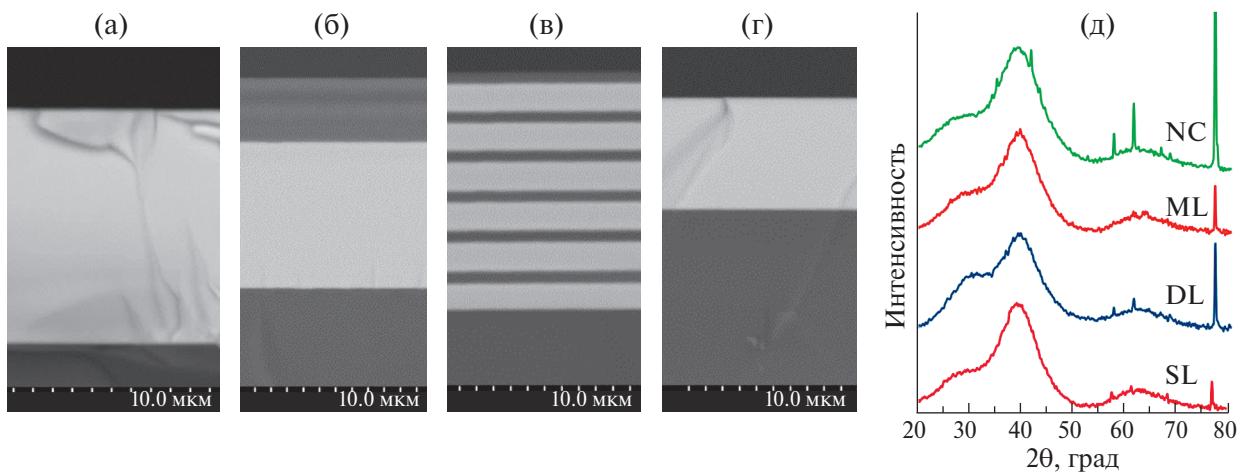


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии изломов покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г). Дифрактограммы покрытий (д).

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 мало-дефектной 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на рентгенограммах присутствуют гало в положениях  $2\theta$ :  $\sim 27^\circ$ ,  $\sim 40^\circ$  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

структурку. 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 размольных 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 достиглась 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°C показали, что для SL покрытия наблюдалось резкое снижение  $\Delta m/S$  до 3.1 мг/см<sup>2</sup> при выдержке в течение 10 мин (рис. 3а), что связано с отслоением покрытия (рис. 3б) вследствие его низкой адгезионной прочности

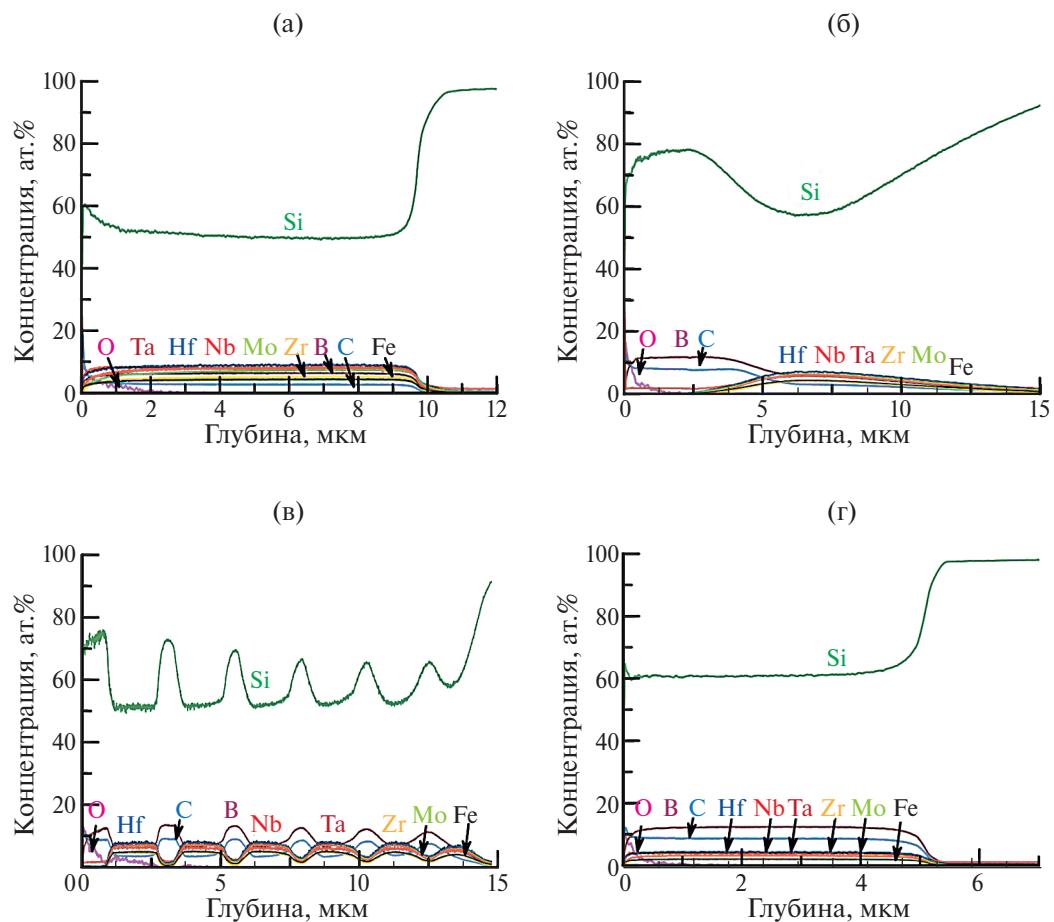


Рис. 2. Элементные ОЭСТР-профили покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г).

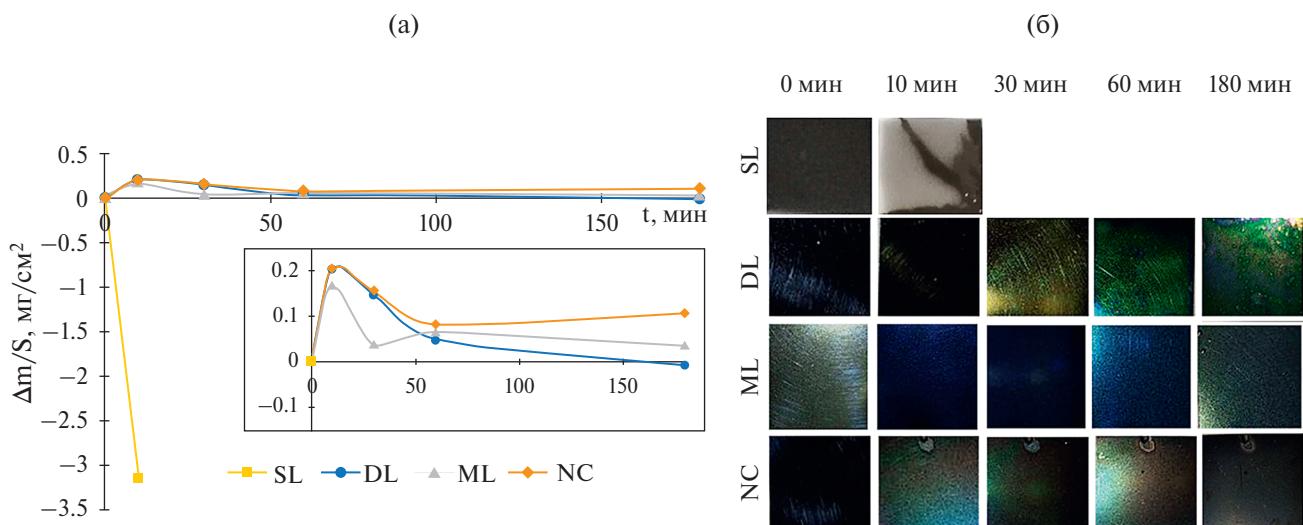


Рис. 3. Зависимость  $\Delta m/S$  от времени выдержки (а) и внешний вид (б) покрытий в процессе отжигов при температуре 1000°C и выдержках от 0 до 180 мин.

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/см<sup>2</sup> в течение 10 мин связан с образованием на поверхности этих покрытия 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-микрофотографии поверхности покрытий после отжигов 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

оксида с концентрацией кремния в покрытиях. В слоях a-Si:B:O содержатся зерна кристаллических кислородсодержащих фаз: (Hf,Zr)SiOx (покрытия SL, DL, ML), (Ta,Hf,Zr)SiOx и HfSiOx (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 отжигов 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)SiOx размером 0.6–1.6 мкм в приповерхностном слое и кристаллиты (Hf,Zr)SiOx размером 100–500 нм внутри пленки. Для покрытия DL наблюдалось формирование защитной пленки на основе a-Si:B:O с частицами (Hf,Zr)SiOx размером 0.2–1.2 мкм, расположенных на поверхности образца и на границе “защитная пленка–неокисленное покрытие”. Пленка, образовавшаяся в процессе отжигов на поверхности покрытия

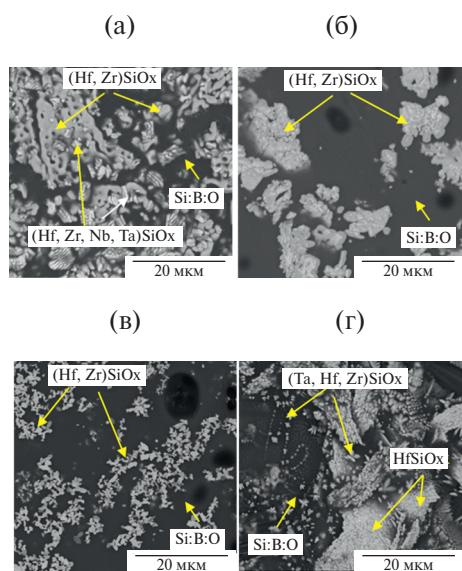


Рис. 4. РЭМ-микрофотографии поверхности покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г) после отжигов при температуре 1500°C с выдержкой 10 мин.

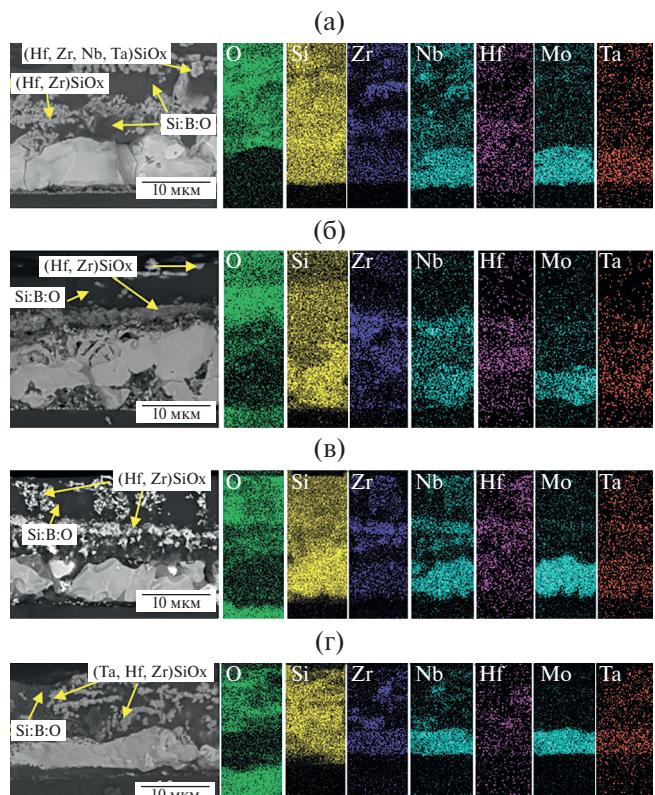


Рис. 5. РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС-карты для покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г) после отжигов при температуре 1500°C.

ML, состояла из нескольких слоев: а) верхний слой на основе a-Si:B:O с локально расположенным кристаллитами (Hf,Zr)SiO<sub>x</sub> размером 150–700 нм; б) средний слой, содержащий более крупные частицы (Hf,Zr)SiO<sub>x</sub> размером от 0.8 до 1.7 мкм; в) нижний слой, состоящий из a-Si:B:O+(Hf,Zr)SiO<sub>x</sub>. На поверхности покрытия NC сформировалась защитная пленка, состоящая из аморфной матрицы a-Si:B:O и кристаллитов (Ta,Hf,Zr)SiO<sub>x</sub> 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 отжигов (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 отжигов 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<sub>x</sub> (покрытия SL и NC), (Hf,Zr)SiO<sub>x</sub> (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 отжигов при температуре 1600°C представлены на рис. 8. Покрытие SL полностью окислилось в процессе отжигов с образованием слоя толщиной 90 мкм на основе a-Si:B:O с частицами (Hf,Zr,Nb,Ta)SiO<sub>x</sub>. При исследовании поперечного излома покрытия DL 90% исследованной площади образца соответствовали полному окислению покрытия с формированием слоя a-Si:B:O+(Hf,Zr)SiO<sub>x</sub> 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 отжигов может быть связано с изменением объема фазовых составляющих

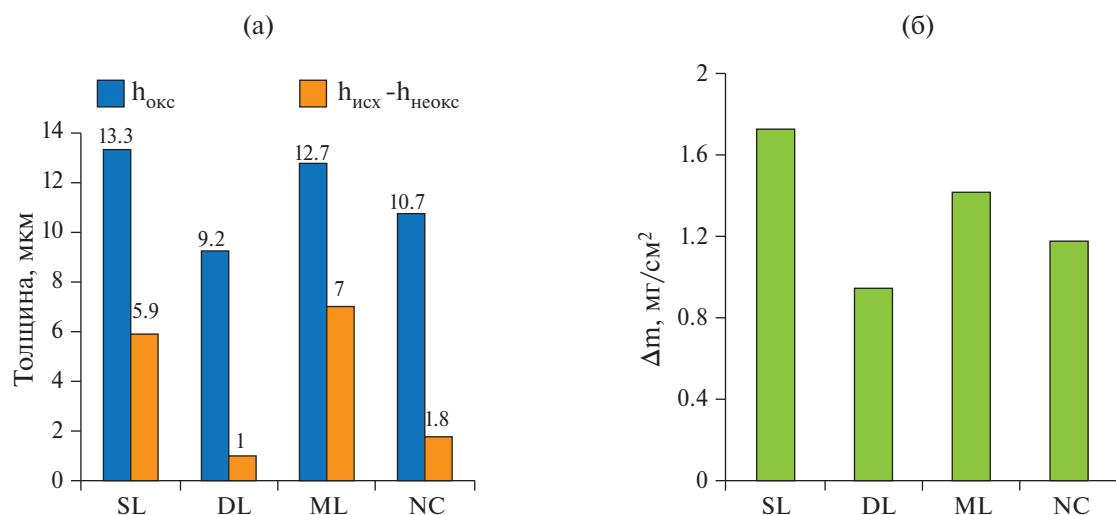


Рис. 6. Толщина окисленного слоя ( $h_{\text{окс}}$ ) и разница между толщиной исходного покрытия и толщиной неокисленного слоя после отжига (а) и удельное изменение массы ( $\Delta m/S$ ) (б) при температуре 1500°C ( $h_{\text{исх}} - h_{\text{неокс}}$ ) для покрытий SL, DL, ML, NC.

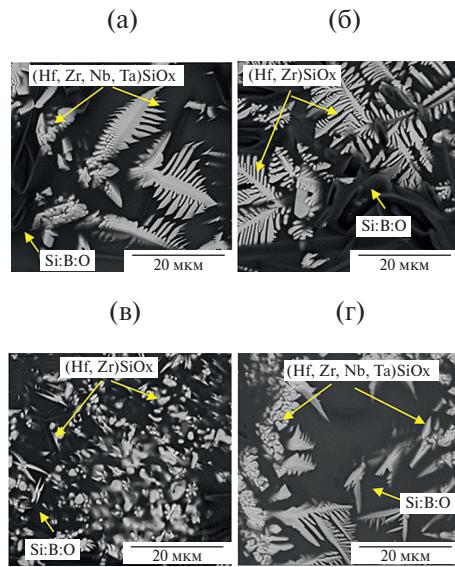


Рис. 7. РЭМ-микрофотографии поверхности покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г) после отжигов при температуре 1500°C с выдержкой 10 мин.

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-Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (ICDD 82-9452) и h-Zr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (ICDD 79-4988), соответствующих неокисленному слою покрытия, а также силиката гафния t-HfSiO<sub>4</sub> (ICDD 77-1759), оксидов o-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ICDD 25-0922) и m-HfO<sub>2</sub> (ICDD 34-0104), относящихся к защитной пленке (рис. 9а). Также нельзя исключать образование оксида m-ZrO<sub>2</sub>, положение линий которого совпадает с положением пиков m-HfO<sub>2</sub>. Для покрытий SL, DL и NC пики с максимальной интенсивностью соответствовали фазе t-HfSiO<sub>4</sub>, для покрытия ML максимальной интенсивностью обладали пики m-HfO<sub>2</sub>. Основные пики t-HfSiO<sub>4</sub> были обнаружены в положениях 2θ = 20.1°, 27.2°, 35.7°, 47.6°.

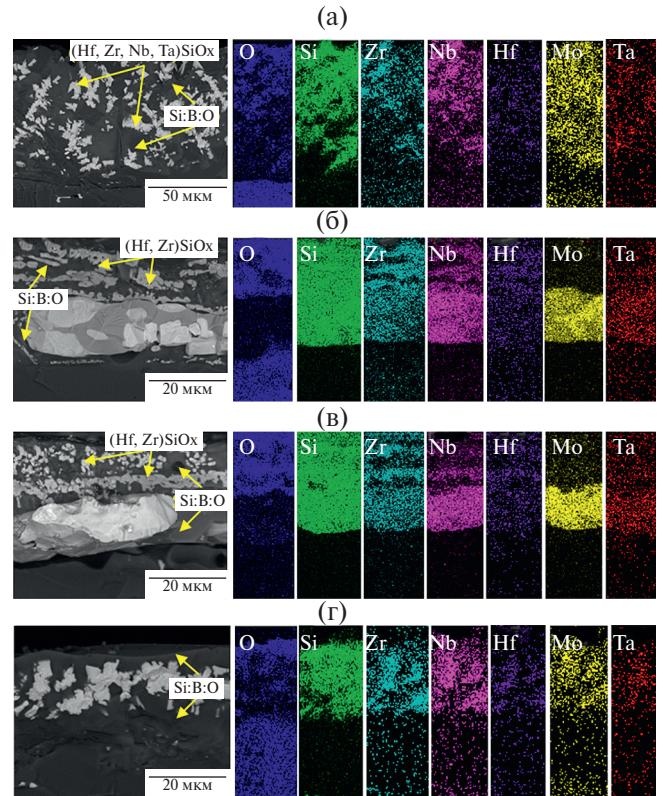


Рис. 8. РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС-карты для покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г) после отжигов при температуре 1600°C.

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 ядро, наблюдаемое в исходном состоянии, сохранялось после отжигов при температуре 1500°C.

Рентгенограммы покрытий, отожженных при температуре 1600°C, представлены на рис. 9б. Наблюдалось образование новых оксидных фаз h-MoO<sub>3</sub> (ICDD 77-1759) (SL, DL, ML, NC), m-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ICDD 68-0148) (SL), t-NbO<sub>2</sub> (ICDD 74-2387) (DL, ML, NC). Стоит отметить отсутствие пиков от фаз t-Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и h-Zr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> для покрытий SL и DL, что связано с их значительным окислением (рис. 8а, б). Для покрытия ML наблюдался рост интенсивности пиков фазы t-HfSiO<sub>4</sub> по сравнению с отжигами при 1500°C. Пики от силицидов t-Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и h-Zr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 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

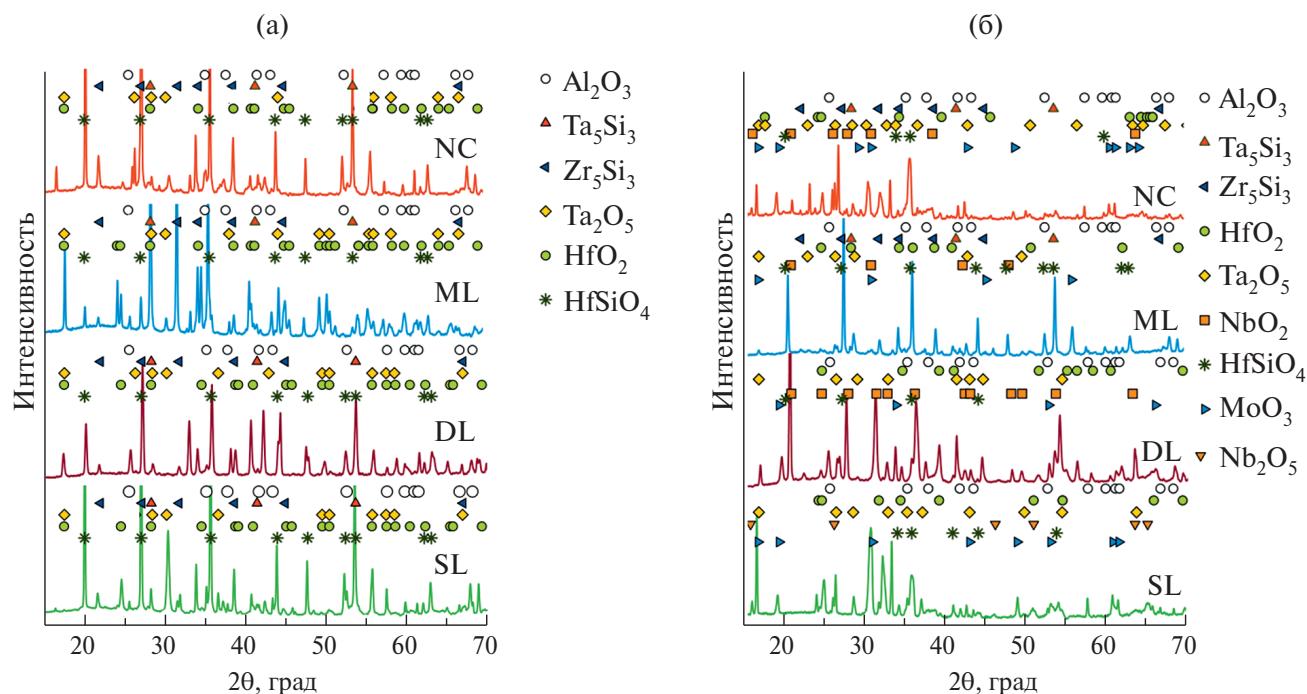


Рис. 9. Рентгенограммы покрытий после отжигов при 1500 (а) и 1600°C (б).

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

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 TiAlSiCN/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 ( $\text{MoTaNbZrHf}$ )-Si-B, а также одно- (NC), двух- (DL) и многослойные (ML) покрытия с повышенной концентрацией кремния, осажденные при последовательном или одновременном распылении мишней ( $\text{MoTaNbZrHf}$ )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 ( $\text{MoTaNbZrHf}$ )-Si-B и Si-B-C составляли 9.1 и 3.9 мкм соответственно. Многослойное

покрытие толщиной 13.9 мкм состояло из индивидуальных слоев ( $\text{MoTaNbZrHf}$ )-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  $\Delta m/S = 0.15\text{--}0.21 \text{ мг}/\text{см}^2$  и по стойкости к окислению при температуре 1000°C превосходят однослойные покрытия SL, имеющие  $\Delta m/S = -3.1 \text{ мг}/\text{см}^2$ .

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., Konovalov 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 Materomics. 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.JALCOM.2021.163517>
33. Xiao Z., Zhang L., Guo Z. // Computational Materials Science. 2022. V. 203. P. 111116.  
<https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCL.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)
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., Shvynina 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., Lemeshova M.V., Shvynina 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., Heilmayer 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., Abdulla 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>