



Структура и свойства двухслойных покрытий в системе $\text{HfSi}_2\text{–HfB}_2\text{–MoSi}_2$, полученных методами электроискрового и магнетронного напыления

Е. И. Замулаева[✉], П. А. Логинов, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев,
Н. В. Швындина, М. И. Петржик, Е. А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ zamuлаeva@gmail.com

Аннотация. При использовании комбинированной технологии электроискрового осаждения (ЭИО) и высокоомощного импульсного магнетронного распыления (ВИМР) с применением электрода/мишени из керамики $\text{HfSi}_2\text{–HfB}_2\text{–MoSi}_2$ на подложке ниобия получено двухслойное покрытие толщиной ~15 мкм. Механизм формирования, морфология и структура покрытия исследованы методами рентгеноструктурного фазового анализа, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, рентгеноспектрального микроанализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что ЭИО-покрытие на 65 мас. % состоит из фаз, являющихся продуктами взаимодействия электрода с подложкой: NbSi_2 , Nb_3Si_3 , и имеет градиентное распределение кремния (от 8 до 54 ат. %) по толщине в направлении от подложки к поверхности покрытия. Верхнее аморфное ВИМР-покрытие характеризуется толщиной ~5 мкм. Анализ структурно-фазовых превращений при нагреве ЭИО-покрытия до 900 °С показал, что отжиг приводит к его разделению на два слоя: внутреннего из дендритных зерен метастабильной фазы $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ и внешнего на основе NbSi_2 . ВИМР-покрытие кристаллизуется с последовательным образованием фаз $(\text{Hf},\text{Mo})\text{B}_2$ при 700 °С, MoSi_2 при 800 °С и Hf_3Si_2 , HfSi_2 при 900 °С. При этом содержание Si практически не изменяется. Таким образом, в результате двухстадийного процесса осаждения и последующего высокотемпературного отжига получено многослойное защитное керамическое покрытие, состоящее из внешнего слоя $(\text{Hf},\text{Mo})\text{B}_2\text{–MoSi}_2\text{–HfSi}_2$, промежуточного слоя NbSi_2 и внутреннего слоя Nb_5Si_3 со значениями твердости 9,4, 23,3 и 19,4 ГПа соответственно, позволяющее значительно продлить срок службы ниобия марки НБ-1.

Ключевые слова: электроискровое осаждение, высокоомощное импульсное магнетронное распыление, жаростойкая керамика, ниобиевая подложка, двухслойное покрытие, *in situ* ПЭМ ВР при нагреве, фазово-структурные превращения, избирательное наноиндентирование

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSME-2025-0003).

Для цитирования: Замулаева Е.И., Логинов П.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Швындина Н.В., Петржик М.И., Левашов Е.А. Структура и свойства двухслойных покрытий в системе $\text{HfSi}_2\text{–HfB}_2\text{–MoSi}_2$, полученных методами электроискрового и магнетронного напыления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(3):48–59. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-48-59>

Structure and properties of two-layer coatings in the HfSi_2 – HfB_2 – MoSi_2 system produced by electrosark deposition and magnetron sputtering

E. I. Zamulaeva , P. A. Loginov, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev,
N. V. Shvindina, M. I. Petrzhik, E. A. Levashov

National University of Science and Technology “MISIS”
1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

 zamulaeva@gmail.com

Abstract. A two-layer coating with a total thickness of approximately 15 μm was obtained using a combined technology of electrosark deposition (ESD) and high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), employing HfSi_2 – HfB_2 – MoSi_2 ceramic electrodes/target on a niobium substrate. The formation mechanism, morphology, and structure of the coatings were investigated using glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). It was found that the ESD coating consists of 65 wt. % phases formed through interaction between the electrode and the substrate – namely NbSi_2 and Nb_5Si_3 – and exhibits a silicon concentration gradient (from 8 to 54 at. %) across the coating thickness, from the substrate toward the surface. The outer amorphous HiPIMS coating is $\sim 5 \mu\text{m}$ thick. Analysis of structural and phase transformations during heating of the ESD coatings up to 900 °C showed that annealing leads to its separation into two layers: an inner layer composed of dendritic grains of the metastable γ - Nb_5Si_3 phase and an outer layer based on NbSi_2 . The HiPIMS coating crystallizes sequentially, forming $(\text{Hf},\text{Mo})\text{B}_2$ at 700 °C, MoSi_2 at 800 °C, and Hf_3Si_2 and HfSi_2 at 900 °C, with the silicon content remaining virtually unchanged. As a result of the two-stage deposition process and subsequent high-temperature annealing, a multilayer protective ceramic coating was obtained, consisting of an outer layer of $(\text{Hf},\text{Mo})\text{B}_2$ – MoSi_2 – HfSi_2 , an intermediate layer of NbSi_2 , and an inner layer of Nb_5Si_3 , with hardness values of 9.4, 23.3, and 19.4 GPa, respectively. This coating significantly extends the service life of niobium grade Nb-1.

Keywords: electrosark deposition (ESD), high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), oxidation-resistant ceramics, niobium substrate, two-layer coating, *in situ* HRTEM during heating, structural and phase transformations, selective nanoindentation

Acknowledgements: This research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment (Project FSME-2025-0003).

For citation: Zamulaeva E.I., Loginov P.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Shvindina N.V., Petrzhik M.I., Levashov E.A. Structure and properties of two-layer coatings in the HfSi_2 – HfB_2 – MoSi_2 system produced by electrosark deposition and magnetron sputtering. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(3):48–59. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-3-48-59>

Введение

Возможность использования ниобия и его сплавов при изготовлении деталей, работающих в условиях высоких температур и агрессивных газовых сред, во многом зависит от применения защитных покрытий [1; 2]. Наиболее перспективны среди них покрытия на основе силицидов NbSi_2 [3–5], MoSi_2 [6–8], NbSi_2 – MoSi_2 [9], NbSi_2 – HfSi_2 [10] из-за образования при высоких температурах на поверхности пленки SiO_2 . Особенностью таких покрытий является формирование промежуточного диффузионного слоя Nb_5Si_3 . Поскольку энтальпия образования Nb_5Si_3 (–516,8 кДж/моль) ниже, чем у NbSi_2 (–161 кДж/моль) [11; 12], то в процессе химико-термической обработки первоначально образуется слой Nb_5Si_3 , который затем трансформируется в фазу NbSi_2 [3–12]. Уменьшить скорость взаимной диффузии между элементами покрытия и подложки, приводящей к утонению покрытия и, как следствие, сни-

жению его эксплуатационных характеристик, можно путем создания барьерных слоев [13–15], модифицирования покрытий ингибиторами диффузии [16; 17], а также создания слоя муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [17; 18] или боросиликатного стекла $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [19; 20]. Путем объединения нескольких технологических приемов в одном процессе [21; 22] или применения двухстадийных процессов [2; 17] получают многослойные покрытия.

В работе [23] показана возможность использования гетерофазных электроискровых покрытий MoSi_2 – MoB – HfB_2 для улучшения служебных свойств жаропрочного никелевого сплава ЭП741НП. Увеличение окислительной стойкости электроискровых покрытий за счет верхнего магнетронного слоя продемонстрировано при обработке сталей [24] и никелевых сплавов [25].

Цель данной работы – создание методом электроискрового осаждения (ЭИО) в сочетании с высоко-мощным импульсным магнетронным распылением

(ВИМП) двухслойных керамических покрытий на ниобии Nb-1 и исследование влияния вакуумного отжига на их состав, структуру и свойства.

Материалы и методы исследований

Расходуемые керамические электроды и мишени получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из элементов (мас. %: 59 Hf; 28 Si; 11 Mo; 2 В) и последующим горячим прессованием порошковых продуктов синтеза [26]. Электроды и мишени имели следующий фазовый состав (мас. %): силициды гафния (34 HfSi_2) и молибдена (17 MoSi_2), борид гафния ($19 (\text{Hf}, \text{Mo})\text{B}_2$), кремний (21 Si), а также оксид гафния (9 HfO_2) [27]. Электроды для ЭИО представляли собой прямоугольные штабики размером $4 \times 4 \times 50$ мм, а мишени для ВИМП – диски диаметром 120 мм и толщиной 10 мм.

Покрытия осаждали на пластины ниобия марки Nb-1 размером $10 \times 10 \times 3$ мм. Процесс ЭИО проводили в аргоне на установке «Alier-303 Metal» (Россия–Молдова) при силе тока в разряде 120 А, частоте импульсов 3200 Гц, длительности импульса 20 мкс. Для ВИМП применялась установка УВН-2М, оснащенная магнетроном и ионным источником. Распыление мишени осуществлялось с использованием системы «TruPlasma 4002» (Trumpf, Германия) при средней мощности 1 кВт, пиковая мощность достигала 50 кВт, пиковый ток – 50 А, частота – 1 кГц, длительность импульсов – 50 мкс. Двухслойные ЭИО+ВИМП-покрытия были получены последовательным проведением процессов ЭИО и ВИМП.

Исследования микроструктуры и элементного состава проводили с помощью электронного микроскопа S-3400N (Hitachi High-Technology Corporation, Япония), оснащенного приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) марки «NORAN X-ray System 7» (Thermo Scientific, США). Металлографические шлифы готовили на установке «Rotopol-21» (Struers, Дания). Распределение элементов по глубине покрытий изучали методом оптико-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе «Profilier-2» (Horiba Jobin Yvon, Франция). Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) с помощью автоматизированного дифрактометра ДРОН-4 (АО «ИЦ Буревестник», Россия) в CuK_α -излучении и интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}120^\circ$. Полученные рентгенограммы были проанализированы с использованием базы данных JCPDS.

Для анализа структурно-фазовых превращений, происходящих в покрытиях при нагреве, применяли метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и электронной дифракции. Исследования проводили в колонне

микроскопа JEM 2100 (JEOL, Япония) во время изотермических выдержек длительностью 20–25 мин при температурах 400, 500, 600, 700, 800 и 900 °С. Скорость нагрева составляла 100 °С/мин. Составы исходных покрытий и покрытий после охлаждения с температуры 900 °С контролировали методом РСМА с использованием детектора «X-Max80T» (Oxford Instruments, Великобритания). Ламель изготавливали методом фокусированного ионного пучка на растровом электронно-ионном микроскопе «Scios DualBeam» (FEI, США). Также был проведен отжиг покрытий в вакуумной печи ВСл-16-22-У (ООО НПП ВакЭТО, Россия) при температуре 900 °С в течение 30 мин при низком вакууме.

Твердость (H) и модуль Юнга (E) покрытий определяли методом избирательного измерительного индентирования [28] на установке «NanoHardnessTester» (CSM Instruments, Швейцария) с использованием программного обеспечения «Indentation 3.0» по ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577).

Результаты и их обсуждение

Несмотря на использование одного материала в качестве электрода и мишени для получения покрытий, формируемые слои ЭИО и ВИМП отличаются по структуре и фазовому составу. При ЭИО вследствие высоких температур в межэлектродном промежутке происходят локальное плавление электрода и обрабатываемой подложки и формирование покрытия толщиной $\sim 10\text{--}12$ мкм (рис. 1, а). По толщине покрытия в направлении от поверхности к подложке наблюдается градиентное распределение элементов: рост содержания ниобия от 18 до 85 ат. % и снижение содержания элементов осаждаемого электрода: Hf, Mo, В, О, а также кремния – от 54 до 8 ат. % (рис. 1, б).

При ВИМП покрытие формируется из атомных потоков с высокой долей ионизированных частиц и характеризуется толщиной ~ 5 мкм (рис. 1, в). Концентрация элементов напыляемой мишени остается постоянной по толщине ВИМП-слоя, а материал подложки Nb отсутствует в составе покрытия, что подтверждается резкой границей раздела (рис. 1, з).

При последовательном осаждении ЭИО+ВИМП-покрытий выраженного взаимодействия между слоями не происходит (рис. 1, д). Толщины каждого из слоев сохраняются, образуя двухслойное покрытие общей толщиной ~ 15 мкм. Данные РСМА показывают, что в ЭИО-слое концентрация ниобия составляет 27,3 ат. % (область 1 на рис. 1, д, ат. %: 8,8 О; 43,6 Si; 27,3 Nb, 4,9 Mo; 15,4 Hf), а в ВИМП-слое – 0,5 ат. % (область 2 на рис. 1, д, ат. %: 10,5 О; 55,0 Si; 0,5 Nb, 10,3 Mo; 23,7 Hf). ОЭСТР-профиль можно разделить на три зоны: первая (от 0 до 5 мкм) соответствует магнетронному слою, вторая – электро-

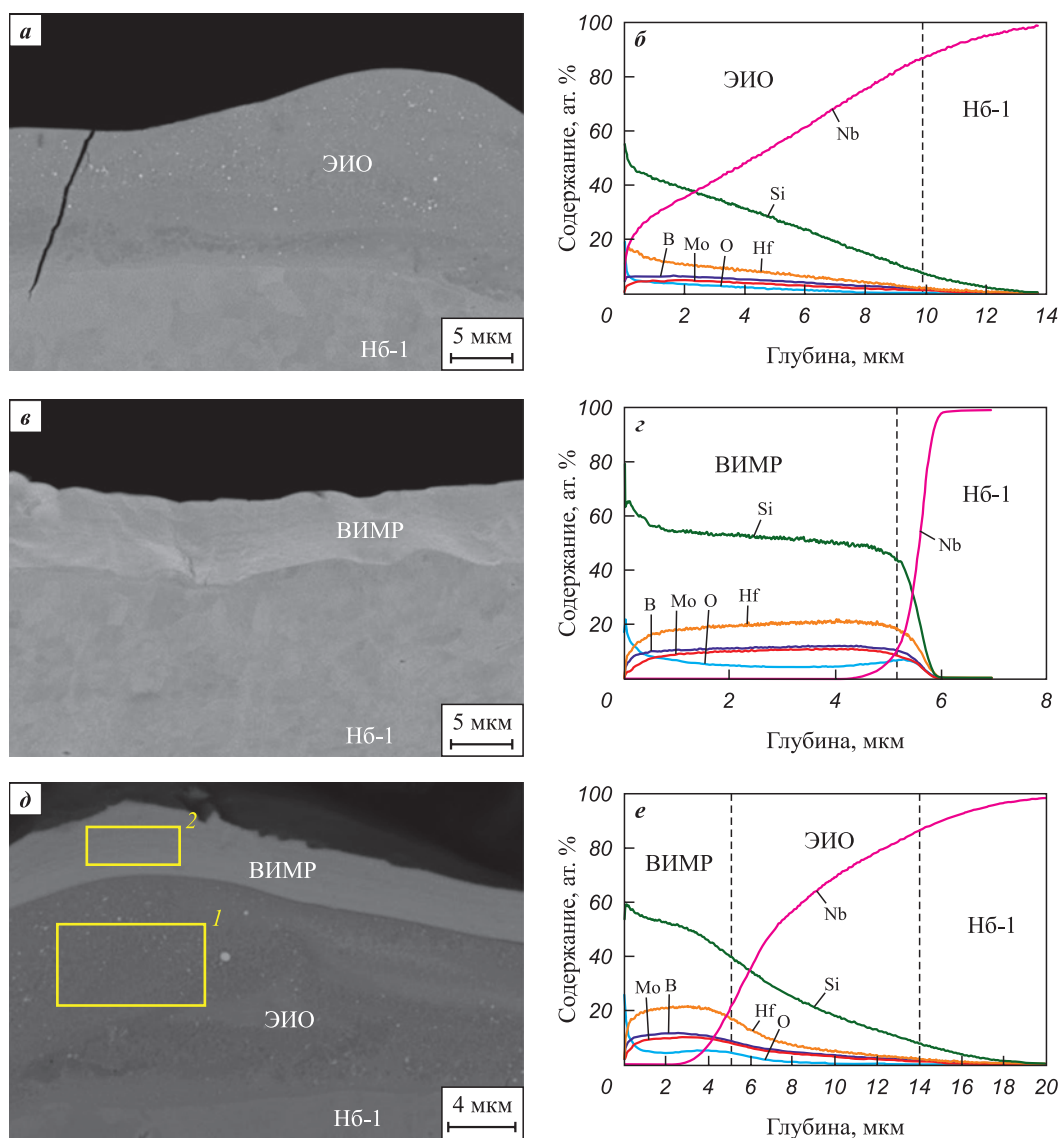


Рис. 1. Микроструктуры поперечных шлифов и ОЭСТР-профили покрытий ЭИО (а, б); ВИМП (в, з); ЭИО + ВИМП (д, е)

Fig. 1. Cross-sectional microstructures and GDOES profiles of coatings: (а, б); HiPIMS (в, з); ESD + HiPIMS (д, е)

искровому покрытию на глубине примерно от 5 до 14 мкм, а последний участок – подложке (рис. 1, е).

Рентгенограммы покрытий представлены на рис. 2. Образование в ЭИО-слое фаз, являющихся продуктами микрометаллургического переплава продуктов эрозии осаждаемого электрода с материалом подложки – NbSi_2 и Nb_5Si_3 (рис. 2, а), свидетельствует о высокой адгезии покрытия к подложке. В покрытии, как и в составе осаждаемого электрода, присутствуют фазы $(\text{Hf}, \text{Mo})\text{B}_2$, свободного Si и диоксида HfO_2 , который на микроструктуре покрытий виден в виде белых включений (рис. 1, а, д). После вакуумного отжига все основные фазы находятся в покрытии примерно в тех же концентрациях (рис. 2, б, табл. 1). Фаза Si исчезает в результате взаимодействия с подложкой и образования NbSi_2 . В количестве 5 мас. % образуется боридная фаза Nb_2B_3 .

ВИМП-покрытие является рентгеноаморфным. На рентгенограмме видны характерные пики подложки и аморфные гало (рис. 2, в). Однако после вакуумного отжига появляются кристаллические фазы: HfSi_2 , MoSi_2 , $(\text{Hf}, \text{Mo})\text{B}_2$ (рис. 2, з). Образование фазы NbSi_2 обусловлено диффузией ниобия из подложки, а MoO_3 – наличием примесного кислорода в мишени. Данные фазового анализа в табл. 2 приведены без учета материала подложки (Nb), так как толщина покрытия меньше глубины проникновения рентгеновских лучей.

Микроструктура комбинированного покрытия после вакуумного отжига приведена на рис. 3, а. Внутри электроискрового покрытия формируется внешний слой с резко обозначенной границей, соответствующий фазе NbSi_2 (область 2 на рис. 3, а, ат. %: 2,9 O; 64,2 Si; 28,8 Nb; 2,1 Mo; 2,0 Hf). Во внешнем

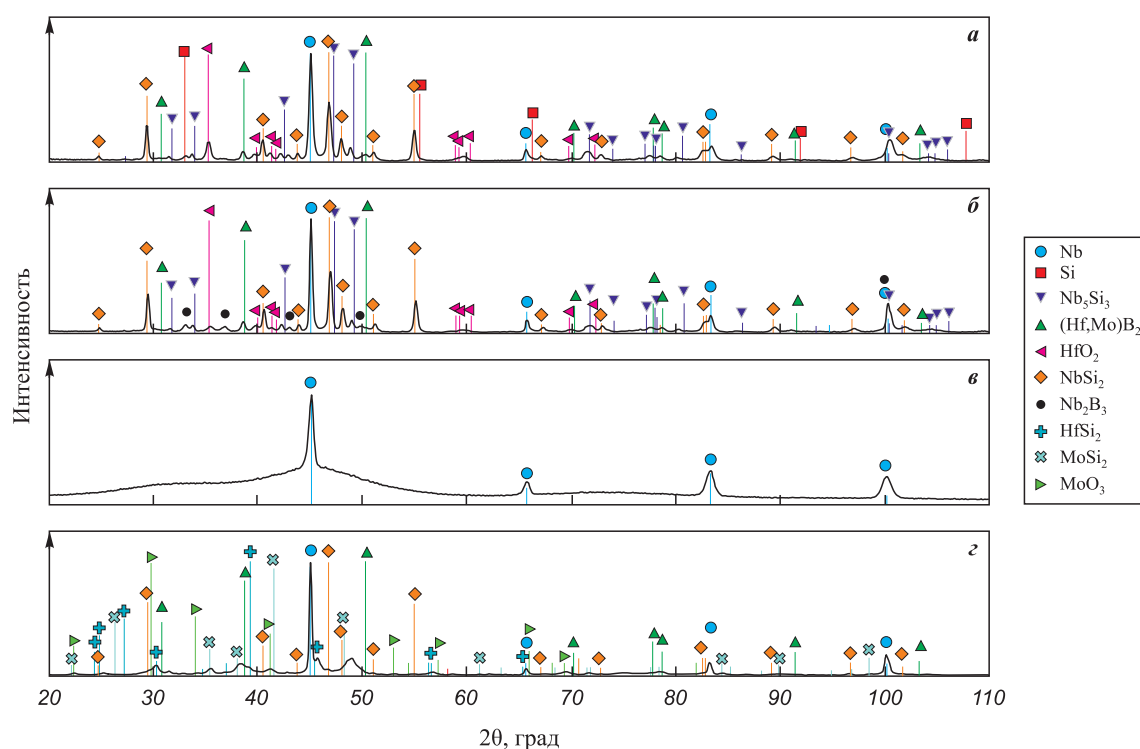


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий ЭИО (а, б) и ВИМП (в, з)

а, в – до отжига; б, з – после отжига ($t = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ESD (a, b) and HiPIMS (v, z) coatings

а, в – before annealing; б, з – after annealing ($t = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ min)

темном слое, как и в граничащем с подложкой внутреннем слое, присутствуют светлые включения HfO_2 . Согласно данным РСМА, во внутренней области содержание кремния ниже и составляет 28,1 ат. % (область 3, ат. %: 7,4 O; 28,1 Si; 48,3 Nb; 4,2 Mo; 12,0 Hf). Таким образом, в результате термической обработки в ЭИО-слое происходят гомогенизация по кремнию и выравнивание микронеоднородностей, образованных в результате единичных актов массопереноса. Однородное по составу и структуре магнетронное покрытие после кристаллизации не

меняет состав (область 1, ат. %: 11,5 O; 52,8 Si; 0,5 Nb; 10,9 Mo; 24,1 Hf) и не участвует в формировании слоя NbSi_2 . Карта распределения элементов подтверждает, что во внешнем ЭИО-слое повышена концентрация кремния, а во внутреннем – ниобия (рис. 3, б).

Исходная ламель с участками ЭИО- и ВИМП-слоев, на которой проводили *in situ* исследования структурно-фазовых превращений при нагреве в колонне просвечивающего электронного микроскопа, показана на рис. 4, а. После охлаждения с 900°C на ламели также появляется новый слой у границы

Таблица 1. Фазовый состав ЭИО-покрытий до и после отжига

Table 1. Phase composition of ESD coatings before and after annealing

Фаза	Структурный тип	Исходное покрытие			Покрытие после отжига		
		Доля, мас. %	Период, нм		Доля, мас. %	Период, нм	
			а	с		а	с
NbSi_2	<i>hP9/3</i>	49	0,4785	0,6591	50	0,4783	0,6589
Nb_5Si_3	<i>hP16/19</i>	15	0,7565	0,5260	13	0,7578	0,5258
$(\text{Hf},\text{Mo})\text{B}_2$	<i>hP3/4</i>	3	0,3112	0,3358	4	0,3123	0,3373
Si	<i>cF8/1</i>	3	0,5417	–	–	–	–
HfO_2	<i>oP24/16</i>	8	–	–	7	–	–
Nb_2B_3	<i>oC20/4</i>	–	–	–	5	–	–
Nb	<i>cI2/1</i>	22	0,3294	–	21	0,3300	–

Таблица 2. Фазовый состав ВИМР-покрытия после отжига

Table 2. Phase composition of HiPIMS coating after annealing

Фаза	Структурный тип	Доля, мас. %	Период, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
HfSi ₂	<i>oC12/1</i>	31	3,6980	14,6480	3,6780
MoSi ₂	<i>hP3/4</i>	34	0,4602	–	0,6570
HfB ₂	<i>hP3/4</i>	12	0,3141	–	0,3470
NbSi ₂	<i>hP9/3</i>	10	0,4801	–	0,6600
MoO ₃	<i>mP8/6</i>	13	1,0595	–	0,3728

с ВИМР-покрытием (рис. 4, б), состав которого, по данным РСМА, соответствует фазе NbSi₂ (рис. 4, в). Подтверждено, что на дифрактограмме, полученной с этого промежуточного слоя, кольца с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,356, 0,218, 0,210$ и $0,136$ нм от рефлексов плоскостей (101), (111), (112) и (114) также принадлежат фазе *h*-NbSi₂, а кольца с $d/n = 0,638, 0,319, 0,240, 0,218, 0,210$ и $0,140$ нм от

плоскостей (100), (200), (210), (211), (112) и (402) – фазе Nb₅Si₃ (рис. 4, з).

Во внутреннем слое ЭИО-покрытия значимых изменений структуры при нагреве не происходило (рис. 5, а–в). Однако после охлаждения образца с 900 °С до комнатной температуры наблюдалось изменение контраста некоторых областей, что может быть связано как с диффузионным перераспределением элементов, сопровождающимся растворением отдельных структурно-фазовых составляющих, так и с релаксацией напряжений (рис. 5, з).

В результате неравновесной кристаллизации при ЭИО в покрытии наблюдаются зерна фазы γ -Nb₅Si₃, затвердевшие в направлении от подложки к поверхности покрытия, напоминающие по своему расположению дендриты. Дендритный рост метастабильной фазы Nb₅Si₃ в результате неравновесной кристаллизации в сплавах Nb–Si отмечали в работах [29; 30]. Изображение ПЭМ ВР зерна силицида, ориентированного вдоль направления $[\bar{1}10]$, соответствующая электронограмма и данные РСМА приведены на рис. 5, д–ж. Также удалось подтвердить наличие

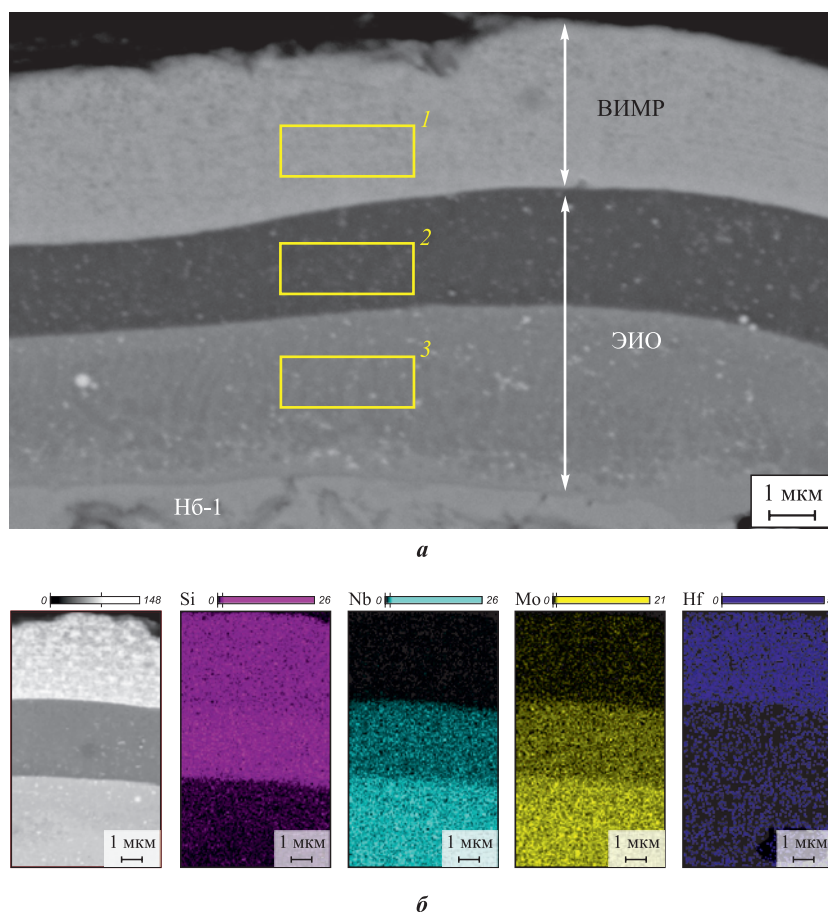


Рис. 3. Микроструктура ЭИО+ВИМР-покрытия (а) и карта распределения элементов в промежуточном слое (б) после отжига

Fig. 3. Microstructure of the ESD + HiPIMS coating (a) and elemental distribution map in the intermediate layer (b) after heat treatment

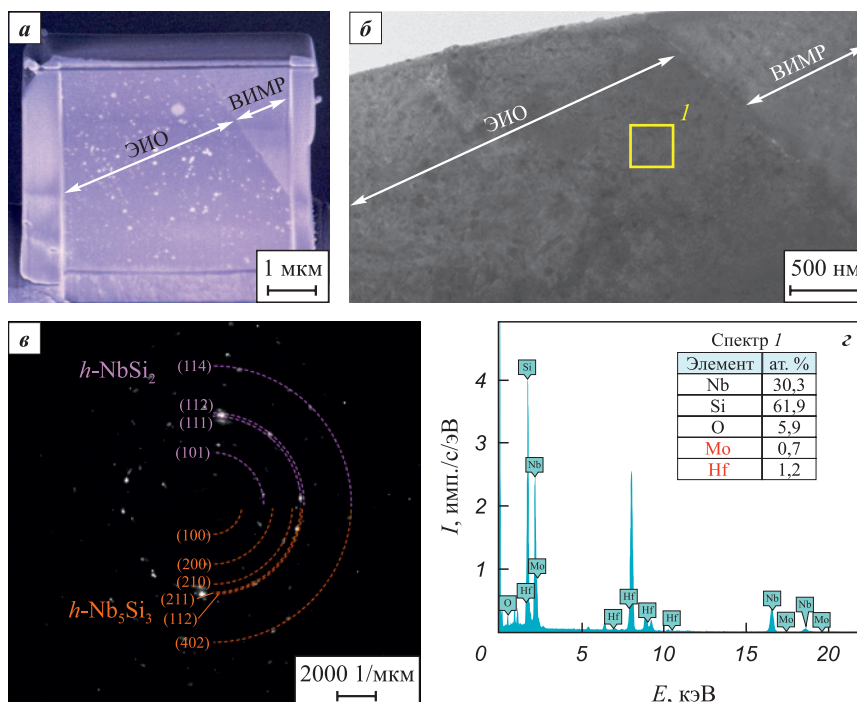


Рис. 4. Микроструктура ламели до (а) и после нагрева и охлаждения с 900 °С (б); электронограмма (в) и данные РСМА (г) для промежуточного слоя

Fig. 4. Microstructure of the lamella before (a) and after heating and cooling from 900 °C (b); electron diffraction pattern (c) and EDS data (d) for the intermediate layer

в составе покрытия зерен HfO_2 размером 50–100 нм. Изображение ПЭМ ВР оксидной частицы, ориентированной вдоль направления $[02\bar{4}]$, соответствующая электронограмма и данные РСМА представлены на рис. 5, з–к.

ВИМР-покрытие до температуры 600 °С не изменяется и характеризуется слоистой структурой (рис. 6, а). На электронограмме наблюдается широкое диффузное кольцо, свидетельствующее об аморфном состоянии покрытия. При температуре 700 °С начинается кристаллизация и на электронограммах видны кольца с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,355, 0,261, 0,213$ и $0,178$ нм, соответствующими плоскостям (001), (100), (101) и (002) фазы $(\text{Hf},\text{Mo})\text{B}_2$ (рис. 6, б, е). Увеличение температуры

до 800 °С сопровождалось появлением новых отражений с $d/n = 0,291, 0,225$ и $0,213$ нм от рефлексов плоскостей (101), (110), (103), свидетельствующих о выделении фазы MoSi_2 (рис. 6, в, ж).

Дальнейший нагрев до 900 °С приводит к появлению силицидов гафния Hf_3Si_2 с отражениями $d/n = 0,493, 0,357, 0,309$ и $0,262$ нм от рефлексов плоскостей (110), (001), (210), (211) и HfSi_2 с отражениями $d/n = 0,355, 0,262, 0,226$ и $0,206$ нм от рефлексов плоскостей (110), (111), (131), (061) (рис. 6, з, з). После охлаждения структура покрытия не изменилась. Наблюдаются 4 кристаллические фазы: Hf_3Si_2 , HfSi_2 , MoSi_2 и $(\text{Hf},\text{Mo})\text{B}_2$.

В табл. 3 приведены результаты измерения твердости (H), модуля упругости (E) покрытий и под-

Таблица 3. Механические свойства покрытий и подложки

Table 3. Mechanical properties of coatings and Nb-1 substrate

ЭИО-покрытие		ВИМР-покрытие		Подложка Nb-1	
Исходное	Отожженное	Исходное	Отожженное	Исходная	Отожженная
H , ГПа					
18,3	23,3*/19,4**	12,5	9,3	1,8	2,5
E , ГПа					
285	292*/256**	216	207	123	112
* Внешний слой на основе NbSi_2 .					
** Внутренний слой на основе Nb_5Si_3 .					

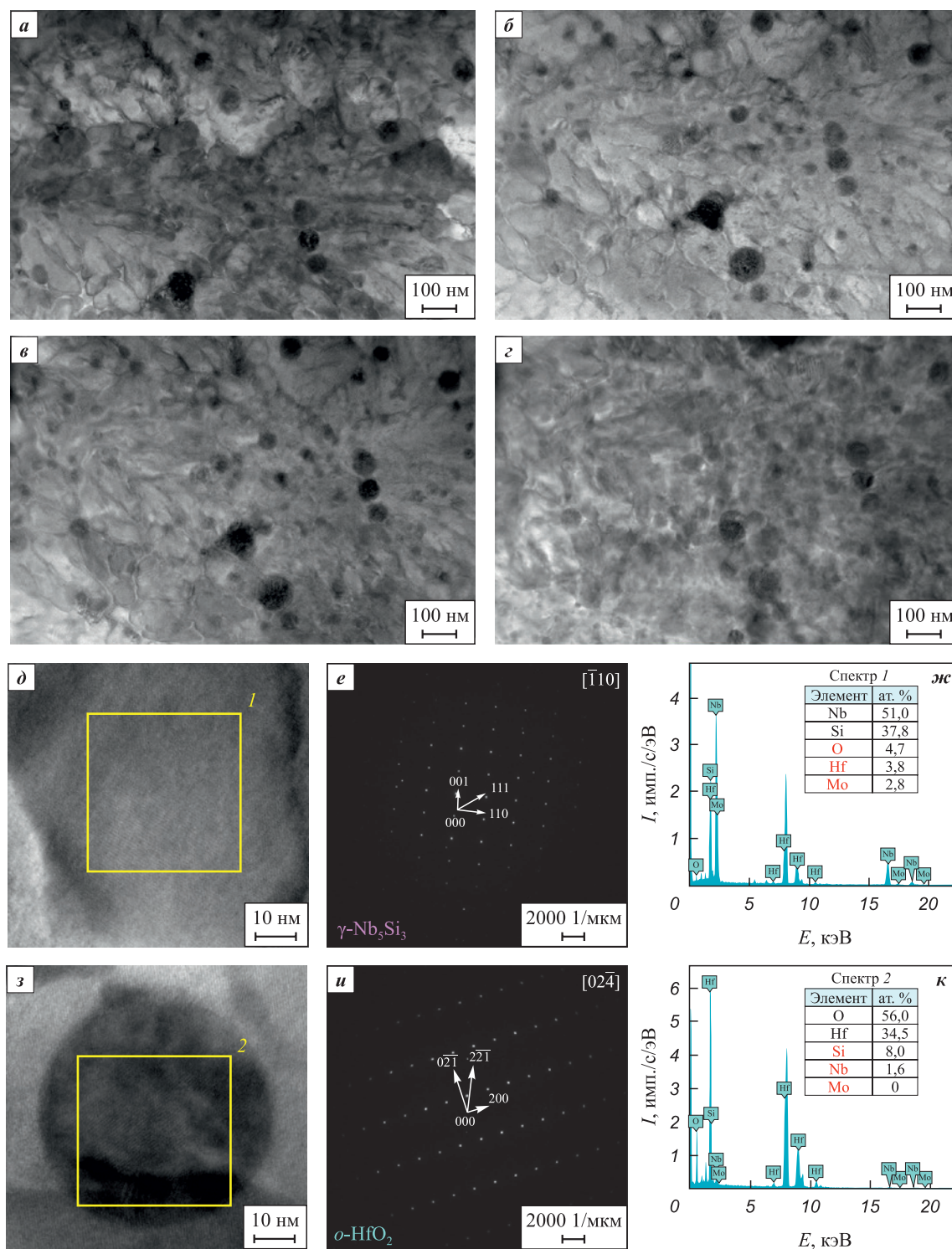


Рис. 5. Микроструктуры внутреннего слоя ЭИО-покрытия до отжига (*a*), при *in situ* нагреве до 400 °C (*b*), 800 °C (*в*), а также после охлаждения с 900 °C (*г*); зерно силицидной фазы (*д*), ее электронограмма (*е*) и данные РСМА (*ж*); оксидная частица (*з*), ее электронограмма (*и*) и данные РСМА (*к*)

Fig. 5. Inner layer microstructures of ESD-coating before annealing (*a*), during *in situ* heating to 400 °C (*b*), 800 °C (*в*), and after cooling from 900 °C (*г*); silicide phase grain (*д*), its electron diffraction pattern (*е*) and EDS data (*ж*); oxide particle (*з*), its electron diffraction pattern (*и*), and EDS data (*к*)

ложки. Твердость исходного ЭИО-покрытия равномерна по толщине и составляет 18,3 ГПа. После отжига внутренний слой покрытия сохраняет твер-

дость $H = 19,4$ ГПа, что указывает на отсутствие структурных превращений в слое на основе Nb_5Si_3 . Незначительное снижение модуля упругости можно

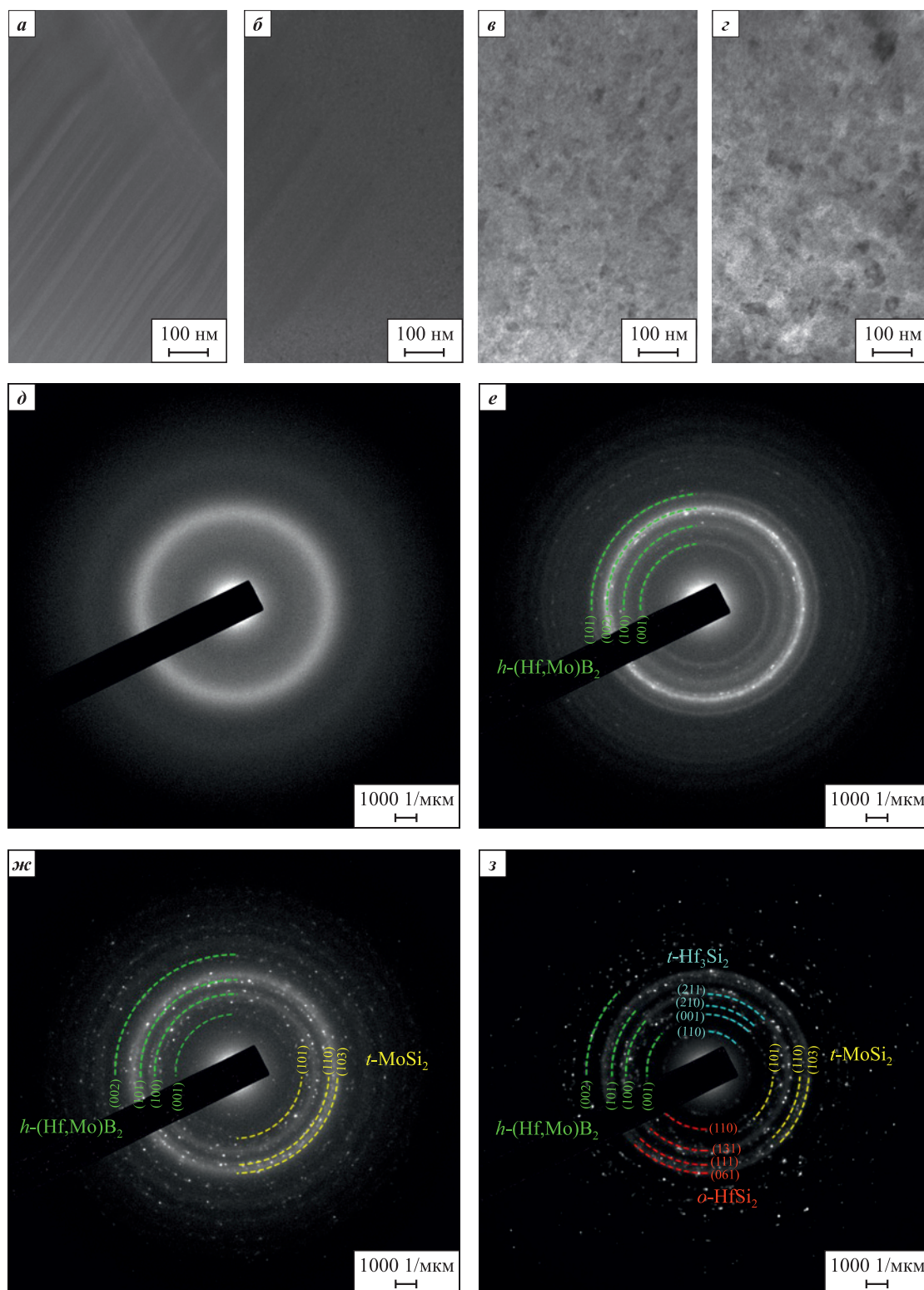


Рис. 6. Микроструктуры (а–з) и электронограммы (д–з) ВИМР-покрытия при *in situ* нагреве до 600 °C (а, д), 700 °C (б, е), 800 °C (в, ж), а также после охлаждения с 900 °C (з, з)

Fig. 6. Microstructures (а–з) and electron diffraction patterns (д–з) of the HiPIMS coating during *in situ* heating to 600 °C (а, д), 700 °C (б, е), and 800 °C (в, ж), and after cooling from 900 °C (з, з)

связать с повышением доли Nb за счет его диффузии от подложки к слою на основе NbSi_2 . Значения твердости 23,3 ГПа во внешнем слое обусловлено

более высокой твердостью фазы NbSi_2 по сравнению с Nb_5Si_3 и отсутствием в нем свободного ниобия, а также легированием добавками боридов ниобия

(Hf,Mo)B₂ и Nb₂B₃. Для ВИМП-покрытия твердость составляет $H = 12,5$ ГПа, что соответствует значениям для магнетронных покрытий Hf–Si–Mo–B [31]. После вакуумного отжига и релаксации напряжений твердость снижается до 9,3 ГПа. Повышение твердости подложки в результате отжига с 1,8 до 2,5 ГПа связано с диффузией кремния в приграничную область.

Выводы

1. Последовательным применением электроискрового осаждения (ЭИО) и высокоомощного импульсного магнетронного распыления (ВИМП) при использовании электродов/мишеней из СВС-керамики HfSi₂–HfB₂–MoSi₂ на подложке ниобия Nb-1 получено двухслойное покрытие толщиной 15 мкм. ЭИО-покрытие толщиной ~10–12 мкм на 65 мас. % состоит из фаз, являющихся продуктами взаимодействия электрода с подложкой: NbSi₂, Nb₃Si₃ ($H = 18,3$ ГПа, $E = 285$ ГПа). По толщине покрытия в направлении от поверхности к подложке наблюдается градиентное распределение элементов: рост содержания Nb от 18 до 85 ат. % и снижение концентрации кремния от 54 до 8 ат. %. ВИМП-покрытие имеет однородную аморфную структуру и характеризуется толщиной ~5 мкм, $H = 12,5$ ГПа, $E = 216$ ГПа.

2. В процессе нагрева на границе ЭИО- и ВИМП-слоев образуется прослойка на основе NbSi₂ толщиной ~2 мкм, $H = 23,3$ ГПа, $E = 292$ ГПа. Внутренний слой ЭИО-покрытия состоит из дендритных зерен метастабильной фазы γ -Nb₃Si₃, затвердевших в направлении, перпендикулярном подложке; $H = 19,4$ ГПа, $E = 256$ ГПа. Кристаллизация ВИМП-покрытия начинается при температуре 700 °C с образованием фазы (Hf,Mo)B₂. С ростом температуры до 800 °C появляется фаза MoSi₂, а при 900 °C – фазы HfSi₂, Hf₃Si₂. После вакуумного отжига механические свойства несколько снижаются до значений $H = 9,4$ ГПа, $E = 207$ ГПа, что может быть связано с релаксацией напряжений. Содержание Si в составе покрытия не меняется, следовательно, ВИМП-слой не участвует в формировании промежуточного слоя на основе NbSi₂. Таким образом, в процессе термообработки формируется многослойное покрытие с высокими механическими свойствами.

Список литературы / References

1. Кашин Д.С., Стехов П.А. Разработка жаростойких покрытий для деталей из жаропрочных сплавов на основе ниобия. *Труды ВИАМ*. 2017;49(1):1–10. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-6-1-1>
Kashin D.S., Stekhov P.A. Development of heat-resistant coatings for parts made of heat-resistant alloys based on niobium. *Trudy VIAM*. 2017;49(1):1–10. (In Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-6-1-1>
2. Babak V.P., Lyashenko B.A., Shchepetov V.V., Kharchenko S.D. Heat protective coatings on niobium alloys. *Mechanics and Advanced Technologies*. 2020;90(3):88–98. <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2020.0.219550>
3. Fu T., Chen L., Zhang Y., Shen F., Zhu J. Microstructure and oxidation resistant of Si–NbSi₂ coating on Nb substrate at 800 °C and 1000 °C. *Ceramics International*. 2023;49(13):21222–21233. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.252>
4. Choi Y.-J., Yoon J.-K., Kim G.-H., Yoon W.-Y., Doh J.-M., Hong K.-T. High temperature isothermal oxidation behavior of NbSi₂ coating at 1000–1450 °C. *Corrosion Science*. 2017;129:102–114. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.002>
5. Yoon J.-K., Kim G.-H. Accelerated oxidation behavior of NbSi₂ coating grown on Nb substrate at 600–900 °C. *Corrosion Science*. 2018;141:97–108. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.07.001>
6. Sun L., Fu Q.-G., Fang X.-Q., Sun J. A MoSi₂-based composite coating by supersonic atmospheric plasma spraying to protect Nb alloy against oxidation at 1500 °C. *Surface and Coatings Technology*. 2018;352:182–190. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.091>
7. Yan J., Liu L., Mao Z., Xu H., Wang Y. Effect of spraying powders size on the microstructure, bonding strength, and microhardness of MoSi₂ coating prepared by air plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2014;23: 934–939. <https://www.doi.org/10.1007/s11666-014-0120-3>
8. Yan J.-H., Wang Y., Liu L.-F., Wang Y. Oxidation and interdiffusion behavior of niobium substrate coated MoSi₂ coating prepared by spark plasma sintering. *Applied Surface Science*. 2014;320:791–797. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.018>
9. Xiao L., Zhou X., Wang Y., Pu R., Zhao G., Shen Z., Huang Y., Liu S., Cai Z., Zhao X. Formation and oxidation behavior of Ce-modified MoSi₂–NbSi₂ coating on niobium alloy. *Corrosion Science*. 2020;173:108751. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108751>
10. Bukhanovskii V.V., Borisenko V.A., Kharchenko V.K., Mamuzic I. High-temperature strength of niobium alloy 5VMTs with a silicide-ceramic coating. Part 1. Short-term strength characteristics. *Strength of Materials*. 2004;36(2):159–202. <https://doi.org/10.1023/B:STOM.0000028311.58809.f9>
11. Fernandes P.B., Coelho G.C., Ferreira F., Nunes C.A., Sundman B. Thermodynamic modeling of the Nb–Si system. *Intermetallics*. 2002;10(10):993–999. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00125-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00125-5)
12. Shen F., Fu T., Zhang Y., Gao Q., Chen L. Synthesis of Si–NbSi₂ coatings on Nb substrate by hot dip silicon-plating method under the various deposition temperatures. *Applied Physics A*. 2022;128:984. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-06129-0>
13. Qiao Y., Chen T., Guo X. Diffusion barrier effect of Al₂O₃ layer at the interface between Mo–Si–B coating and Nb–Si based alloy. *Corrosion Communications*. 2021;4:45–56. <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2021.10.003>
14. Yue G., Guo X., Qiao Y. Study on the diffusion barrier effect of WSi₂ layer at the MoSi₂/Nb–Ti–Si based alloy interface. *Corrosion Science*. 2020;163:108299. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108299>

15. Kurokawa K., Ochiai G., Takahashi H., Ohta S., Takahashi H. Effects of sputter-deposited materials (W, Ti and SiC) on interfacial reaction between MoSi_2 and Nb. *Vacuum*. 2000;59(1):284–291.
[https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(00\)00281-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(00)00281-5)
16. Zhang Y., Fu T., Yu L., Cui K., Wang J., Shen F., Zhang X., Zhou K. Anti-corrosion coatings for protecting Nb-based alloys exposed to oxidation environments: A review. *Metals and Materials International*. 2023;29(1):1–17.
<https://doi.org/10.1007/s12540-022-01222-8>
17. Zhang X., Fu T., Cui K., Zhang Y., Shen F., Wang J., Yu L., Mao H. The protection, challenge, and prospect of anti-oxidation coating on the surface of niobium alloy. *Coatings*. 2021;11(7):742.
<https://doi.org/10.3390/coatings11070742>
18. Zhang K., Lei S., Yang R., Zhang Y., Chen S., Zhang X., Li W. Formation and oxidation behavior of $\text{SiO}_2/\text{NbSi}_2$ multilayer coating fabricated by one-step method. *Surface and Coatings Technology*. 2023;452:129117.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129117>
19. Su L., Lu-Steffes O., Zhang H., Perepezko J.H. An ultra-high temperature Mo–Si–B based coating for oxidation-protection of $\text{NbSS}/\text{Nb}_5\text{Si}_3$ composites. *Applied Surface Science*. 2015;337:38–44.
<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.061>
20. Burk S., Gorr B., Krüger M., Heilmaier M., Christ H.-J. Oxidation behavior of Mo–Si–B–(X) alloys: Macro- and microalloying (X = Cr, Zr, La_2O_3). *JOM: The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 2011; 63(12): 32–36. <https://doi.org/10.1007/s11837-011-0203-2>
21. Zhang P., Li Y., Chen Z., Shen C., Feng P. Preparation and moderate temperature oxidation behavior of Ti- and Al-doped $\text{NbSi}_2\text{–Si}_3\text{N}_4$ composite coatings on Nb alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2019;379:125005.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125005>
22. Xiao L., Zhou X., Wang Y., Pu R., Zhao G., Shen Z., Huang Y., Liu S., Cai Z., Zhao X. Formation and oxidation behavior of Ce-modified $\text{MoSi}_2\text{–NbSi}_2$ coating on niobium alloy. *Corrosion Science*. 2020;173:108751.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108751>
23. Zamulaeva E.I., Zinovieva M.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Petrzhik M.I., Kaplanskii Yu.Yu., Klechkovskaya V.V., Sviridova T.A., Shvyndina N.V., Levashov E.A. Protective coatings deposited onto LPBF-manufactured nickel superalloy by pulsed electrospark deposition using $\text{MoSi}_2\text{–MoB–HfB}_2$ and $\text{MoSi}_2\text{–MoB–ZrB}_2$ electrodes. *Surface and Coatings Technology*. 2021;427:127806.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127806>
24. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Gorshkov V.A., Loginov P.A., Sheveyko A.N., Nozhkina A.V., Levashov E.A. Complex study of protective $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{–NiAl}$ coatings deposited by vacuum electro-spark alloying, pulsed cathodic arc evaporation, magnetron sputtering, and hybrid technology. *Ceramics International*. 2022;48(8):10921–10931.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.311>
25. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Кудряшов А.Е., Шевейко А.Н., Орехов А.С., Левашов Е.А. Повышение окислительной стойкости жаропрочного никелевого сплава ЭП-718 ИД с помощью комбинированной технологии инженерии поверхности. *Письма о материалах*. 2020;10(4):371–376.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-4-371-376>
26. Погожев Ю.С., Лемешева М.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Вершинников В.И., Левашов Е.А. Гетерофазная керамика в системе Hf–Si–Mo–B , полученная сочетанием методов СВС и горячего прессования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2019;(3):36–46.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-36-46>
27. Замулаева Е.И., Кудряшов А.Е., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Башкиров Е.А., Муканов С.К., Погожев Ю.С., Левашов Е.А. Получение защитных гетерофазных покрытий методами импульсной электронской и ионно-плазменной обработки. *Электронная обработка материалов*. 2024;60(2):19–30.
<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.2.19>
28. Петржик М.И., Левашов Е.А. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта. *Кристаллография*. 2007;52(6):1002–1010.
 Petrzhik M.I., Levashov E.A. Modern methods for investigating functional surfaces of advanced materials by mechanical contact testing. *Crystallography Reports*. 2007;52(6):966–974.
<https://doi.org/10.1134/S1063774507060065>
29. Guo Y., Jia L., Lu W., Zhang H. Morphological heredity of intermetallic Nb_5Si_3 dendrites in hypereutectic Nb–Si based alloys via non-equilibrium solidification. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*. 2022;35:84.
<https://doi.org/10.1186/s10033-022-00764-7>
30. McCaughey C., Tsakiroopoulos P. Type of primary Nb_5Si_3 and precipitation of Nb_{ss} in Nb_5Si_3 in a Nb–8.3Ti–21.1Si–5.4Mo–4W–0.7Hf (at. %) near eutectic Nb-silicide-based alloy. *Materials*. 2018;11(6):967.
<https://doi.org/10.3390/ma11060967>
31. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Potanin A.Yu., Vorotilo S.A., Levashov E.A. Mechanical properties and oxidation resistance of Mo–Si–B and Mo–Hf–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering in DC and pulsed DC modes. *Surface and Coatings Technology*. 2020;403:126373.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126373>

Сведения об авторах



Евгения Игоревна Замулаева – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории «*In situ* диагностика структурных превращений» Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

 **ORCID:** 0000-0002-1486-4075

 **E-mail:** zamulaeva@gmail.com

Павел Александрович Логинов – к.т.н., доцент, ст. науч. сотрудник, лаборатория «*In situ* диагностика структурных превращений», НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0003-2505-2918

 **E-mail:** loginov.pa@misys.ru

Филипп Владимирович Кирюханцев-Корнеев – д.т.н., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ МИСИС, зав. лабораторией «*In situ* диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0003-1635-4746

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

Наталия Владимировна Швындина – инженер научного проекта, НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0002-4662-544X

 **E-mail:** natali19-03@list.ru

Михаил Иванович Петржик – д.т.н., профессор кафедры ПМиФП НИТУ МИСИС, вед. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН

 **ORCID:** 0000-0002-1736-8050

 **E-mail:** petrzhik.mi@misys.ru

Евгений Александрович Левашов – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., директор НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0002-0623-0013

 **E-mail:** levashov@shs.misis.ru

Information about the Authors

Evgenia I. Zamulaeva – Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist, Laboratory “*In situ* diagnostics of structural transformations” of Scientific-Educational Center of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-Center) of MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS)

 **ORCID:** 0000-0002-1486-4075

 **E-mail:** zamulaeva@gmail.com

Pavel A. Loginov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Senior Researcher, Laboratory “*In situ* diagnostics of structural transformations” of SHS-Center of MISIS–ISMAN, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0003-2505-2918

 **E-mail:** loginov.pa@misys.ru

Philipp V. Kiryukhantsev-Korneev – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of NUST MISIS, Head of the Laboratory “*In situ* diagnostics of structural transformations” of SHS-Center of MISIS–ISMAN

 **ORCID:** 0000-0003-1635-4746

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

Nataliya V. Shvindina – Scientific Project Engineer, SHS-Center of MISIS–ISMAN, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0002-4662-544X

 **E-mail:** natali19-03@list.ru

Mikhail I. Petrzhik – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of PM&FC of NUST MISIS, Leading Researcher of SHS-Center of MISIS–ISMAN

 **ORCID:** 0000-0002-1736-8050

 **E-mail:** petrzhik.mi@misys.ru

Evgeny A. Levashov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Head of SHS-Center of MISIS–ISMAN, Head of the Department of PM&FC of NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0002-0623-0013

 **E-mail:** levashov@shs.misis.ru

Вклад авторов



Е. И. Замулаева – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, осаждение ЭИО-покрытий, подготовка текста статьи.

П. А. Логинов – проведение ПЭМ, анализ экспериментальных данных.

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев – осаждение ВИМР-покрытий, проведение ОЭСТР.

Н. В. Швындина – проведение экспериментов по СЭМ, участие в обсуждении результатов.

М. И. Петржик – проведение механических испытаний, планирование экспериментов.

Е. А. Левашов – рецензирование и редактирование текста, формулировка выводов.

Contribution of the Authors

E. I. Zamulaeva – developed the main concept, defined the aim and objectives of the study, deposited the ESD coatings, and prepared the manuscript.

P. A. Loginov – performed TEM analysis and interpreted the experimental data.

Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev – deposited the HiPIMS coatings and carried out GDOES analysis

N. V. Shvindina – conducted SEM studies and participated in the discussion of the results.

M. I. Petrzhik – performed mechanical testing and contributed to experimental planning.

E. A. Levashov – reviewed and edited the manuscript and contributed to formulating the conclusions.

Статья поступила 14.04.2025 г.
Доработана 15.04.2025 г.
Принята к публикации 16.04.2025 г.

Received 14.04.2025
Revised 15.04.2025
Accepted 16.04.2025