

УДК 620.18

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-61-69

Структура и свойства покрытий Mo–Hf–Si–B, полученных методом магнетронного распыления с использованием мозаичной мишени MoSiB/Hf

© 2022 г. А.Д. Сытченко, Е.А. Левашов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 20.05.22 г., доработана 23.05.22 г., подписана в печать 25.05.22 г.

Аннотация: Покрытия Mo–Si–B и Mo–Hf–Si–B были получены методом магнетронного распыления керамической мишени MoSiB, оснащенной 2 или 4 сегментами Hf. Их структура и состав исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Механические свойства определялись путем наноиндентирования при нагрузке 4 Н. Трещиностойкость покрытий исследовалась на микротвердомере при нагрузках 0,25–1,0 Н. Кинетика окисления изучалась при температуре 1000 °С на воздухе с суммарной выдержкой 300 мин. Жаростойкость покрытий определялась в результате кратковременных отжигов при температуре 1500 °С. Электрохимические испытания проводились методом вольтамперометрии в 1N растворе H₂SO₄. Результаты показали, что покрытие Mo–Si–B и покрытие Mo–Hf–Si–B, полученное с использованием 2 сегментов Hf, характеризуются столбчатой структурой. Применение 4 сегментов Hf при осаждении покрытий привело к увеличению плотности и подавлению образования нежелательной столбчатой структуры. Показано, что введение гафния в состав покрытий увеличивает скорость роста на 20 % и на порядок снижает размер зерен основной составляющей фазы h-MoSi₂, одновременно способствуя образованию HfB₂. Максимальные твердость (27 ГПа), модуль Юнга (370 ГПа) и упругое восстановление (62 %) были достигнуты для покрытия Mo–Si–B. Твердость покрытий, полученных с использованием 2 и 4 сегментов Hf, снизилась в 1,9 и 1,6 раза соответственно. При микроиндентировании покрытий Mo–Si–B и Mo–Hf–Si–B (2Hf) наблюдалось образование радиальных трещин. Образец, полученный с максимальной концентрацией гафния, обладал лучшей трещиностойкостью. Электрохимические испытания выявили, что коррозионная стойкость покрытий возрастает в ряду Mo–Hf–Si–B (2Hf) → Mo–Si–B → Mo–Hf–Si–B (4Hf). Все они показали хорошую стойкость к окислению при температурах 1000 и 1500 °С. Однако на поверхности образцов Mo–Si–B и Mo–Hf–Si–B (2Hf) наблюдались участки отслоения покрытия. Покрытие Mo–Hf–Si–B (4Hf) продемонстрировало меньшую толщину оксидного слоя и лучшую стойкость к окислению из-за образования плотного защитного слоя SiO₂ + HfO_x.

Ключевые слова: Mo–Hf–Si–B, магнетронное напыление, покрытия, трещиностойкость, жаростойкость, коррозионная стойкость.

Сытченко А.Д. – мл. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), НИТУ «МИСиС». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры ПМиФП, зав. лабораторией «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: kiruhantsev-korneev@yandex.ru.

Для цитирования: Сытченко А.Д., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Структура и свойства покрытий Mo–Hf–Si–B, полученных методом магнетронного распыления с использованием мозаичной мишени MoSiB/Hf. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 2. С. 61–69.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-61-69.

Structure and properties of Mo–Hf–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering using MoSiB/Hf mosaic target

A.D. Sytchenko, E.A. Levashov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev

National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS»), Moscow, Russia

Received 20.05.2022, revised 23.05.2022, accepted for publication 25.05.2022

Abstract: Mo–Si–B and Mo–Hf–Si–B coatings were produced by magnetron sputtering of a MoSiB ceramic target equipped with 2 or 4 Hf segments. Their structure and composition were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive spectro-

scopy, X-ray diffraction analysis, and Raman spectroscopy. Mechanical properties were determined by nanoindentation at a load of 4 N. The crack resistance of coatings was studied on a microhardness tester at loads of 0.25–1.0 N. The oxidation kinetics was studied at 1000 °C in air with a total exposure of 300 min. The heat resistance of coatings was determined as a result of short-term annealing at 1500 °C. Electrochemical tests were carried out by voltammetry in the 1N H₂SO₄ solution. The results showed that the Mo–Si–B coating and Mo–Hf–Si–B coating obtained using 2 Hf segments feature by a columnar structure. The use of 4Hf segments in coating deposition led to an increase in density and suppression of the undesirable columnar structure formation. It was shown that hafnium introduction into the coating composition increases the growth rate by 20% and reduces the grain size of the main component of the *h*-MoSi₂ phase by an order of magnitude, while simultaneously promoting HfB₂ formation. Maximum hardness (27 GPa), Young's modulus (370 GPa) and elastic recovery (62 %) were achieved for the Mo–Si–B coating. The hardness of coatings obtained using 2 and 4 Hf segments decreases by 1.9 and 1.6 times, respectively. During the Mo–Si–B and Mo–Hf–Si–B (2Hf) coating microindentation, radial cracking was observed. The sample obtained with the maximum concentration of hafnium featured by the best crack resistance. Electrochemical tests showed that the corrosion resistance of coatings increases in the Mo–Hf–Si–B (2Hf) → Mo–Si–B → Mo–Hf–Si–B (4Hf) series. All coatings showed good oxidation resistance at 1000 and 1500 °C. However, coating delamination areas were observed on the surface of Mo–Si–B and Mo–Hf–Si–B (2Hf) samples. The Mo–Hf–Si–B (4Hf) coating showed a lower oxide layer thickness and better oxidation resistance due to the dense SiO₂ + HfO_x protective layer formation.

Keywords: Mo–Hf–Si–B, magnetron sputtering, coatings, crack resistance, oxidation resistance, corrosion resistance.

Sytchenko A.D. – Junior research scientist, Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN (119991, Russia, Leninskii pr., 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN, Head of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of PM&FC; Head of the laboratory «In situ diagnostics of structural transformations» of Scientific-Educational of Center SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

For citation: Sytchenko A.D., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Structure and properties of Mo–Hf–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering using MoSiB/Hf mosaic target. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 2. P. 61–69 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-61-69.

Введение

Для высокотемпературных применений разрабатываются объемные материалы и покрытия на основе тугоплавких соединений переходных металлов (Hf, Mo, Zr, Ti и др.). Особое внимание уделяется дисилициду молибдена MoSi₂, который обладает сочетанием высоких механических свойств и жаростойкости [1, 2]. Также ведутся работы по улучшению функциональных характеристик материалов на основе MoSi₂. Композиты MoSi₂–Ta₂O₅ и MoSi₂–HfO₂ показывают хорошую жаростойкость при температуре 1500 °C и выдержке 20 ч за счет образования плотных оксидов SiO₂ + Ta₂O₅ и SiO₂ + HfSiO₄ [3]. В свою очередь, легирование MoSi₂ бором способствует увеличению жаростойкости при высоких температурах (1100–1400 °C) благодаря образованию плотного боросиликатного слоя [4, 5]. Разработаны покрытия системы Mo–Si–B, которые выдерживают кратковременное воздействие высоких температур в интервале 1700–2100 °C [6, 7]. Большой интерес представляет введение дополнительных легирующих элементов в покрытия Mo–Si–B, таких как Al, Ti, N, Ni и Cr [7–9].

В предыдущей работе [10] были исследованы покрытия, полученные при распылении мишеней составов, мас. %: 90MoSi₂ + 10MoB и (90MoSi₂ + 10MoB) + 20HfB₂. Было показано, что покрытия, легированные HfB₂, обладают более высокими трибологическими характеристиками и жаростойкостью при *t* = 1500 °C за счет образования оксидного слоя на основе HfO₂/SiO₂. Однако увеличение содержания бора в покрытии привело к снижению механических свойств.

Интересным является введение металлического гафния в состав покрытий Mo–Si–B, что может исключить негативное влияние избыточного содержания бора на их механические свойства и жаростойкость. Это и было целью настоящей работы.

Материалы и методы исследований

Покрытия Mo–(Hf)–Si–B были получены магнетронным распылением мишени MoSiB (60 ат. % Si), изготовленной методом горячего прессования. При этом сегменты Hf в количестве 2 и 4 штук

помещались на поверхность мишени, и занимаемая ими площадь составляла $\sim 3,5$ и $7,1 \text{ см}^2$ соответственно. Осаждение проводилось на установке УВН-2М в среде Ar (99,9995 %) при общем давлении $\sim 0,1$ Па. Ток, напряжение и мощность составляли 2 А, 500 В и 1 кВт. Покрытия наносились на подложки из поликристаллического алюминия, которые предварительно подвергались ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте в течение 5 мин. Для удаления оксидов с поверхности подложек перед осаждением проводилась ионная очистка (Ar^+) в течение 10 мин. Время осаждения покрытий составляло 40 мин.

Морфология покрытий оценивалась с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) S3400 («Hitachi», Япония), оснащенного приставкой Noran-7 Thermo для энергодисперсионного анализа (ЭДС). Фазовый состав определялся с помощью рентгеновского дифрактометра Phaser D2 («Bruker», США) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$. Механические свойства покрытий измерялись на нанотвердомере Nanohardness Tester («CSM Instruments», Швейцария) при нагрузке 4 мН. Трещиностойкость покрытий исследовалась на микротвердомере DuraScan-70 («Emco-Test», Австрия) при нагрузках 0,25—1,0 Н.

Электрохимические испытания покрытий осуществляли с использованием трехэлектродной ячейки с потенциостатом «Voltalab PST050» (Radiometer Analytical, Франция) в 1N растворе H_2SO_4 при температуре 25 °С. Все потенциалы были пересчитаны и приведены для стандартного водородного электрода сравнения. Для расчета токов коррозии использовали методику, основанную на графическом представлении уравнения Тафеля. Кинетику окисления исследовали весовым методом после отжига в муфельной печи SNOL 7.2/1200 («AB UMEGA-GROUP», Литва) при температуре 1000 °С и максимальной выдержке 300 мин. Изменение массы образцов определяли на аналитиче-

ских весах Kern 770 (Германия) с точностью 10^{-4} г. Для исследования жаростойкости покрытий проводили неизотермический отжиг в муфельной печи ТК 15.1800.ДМ.1Ф (ООО «Термокерамика», Россия) на воздухе при температуре 1500 °С и выдержке 10 мин. После отжига образцы исследовали методами СЭМ и ЭДС.

Результаты и их обсуждение

Состав и структура покрытий

Характеристики исследуемых покрытий и концентрации основных элементов, определенные методом ЭДС, сведены в табл. 1. Отметим, что содержание кремния во всех образцах близко к его концентрации в мишени (60 ат.%).

Соотношение Si/Mo в покрытии 1 составляло 1,8, что близко к стехиометрии. У образцов 1 и 2 близкие значения концентраций Mo и Si. Для покрытия 3 увеличение количества сегментов гафния при распылении привело к снижению концентрации Mo в 1,2 раза и росту концентрации Hf в ~ 3 раза, а содержание Si практически не изменилось. Бора в нем не обнаружено, что может быть связано с ошибкой метода ЭДС, возникающей при измерении легких элементов. Отметим, что наличие гафния в образцах 2 и 3 привело к отклонению от стехиометрического состава: $\text{Si}/(\text{Mo} + \text{Hf}) = 1,5$ и 1,3 соответственно.

Анализ микроскопических изображений поперечных изломов (рис. 1) показал, что покрытия 1 и 2 обладают столбчатой микроструктурой, а у образца 3 она, наоборот, плотная и гладкая без выраженных столбчатых зерен. Наблюдалось увеличение скорости роста покрытий, полученных с использованием сегментов гафния, что может быть связано с разницей значений скорости распыления и удельной электропроводности между металлическим Hf ($250 \text{ кОм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и MoSi_2 ($46,3 \text{ кОм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [11] (см. табл. 1). Шерохова-

Таблица 1. Элементный состав и характеристики покрытий

Table 1. Elemental composition and properties of coatings

№ обр.	Количество сегментов Hf	Содержание, ат.%				Толщина, мкм	Скорость роста, нм/мин	R_a , нм
		Mo	Hf	Si	B			
1	0	34	0	61	5	8	200	35
2	2	32	6	57	5	9	225	10
3	4	27	17	56	—	9	225	7

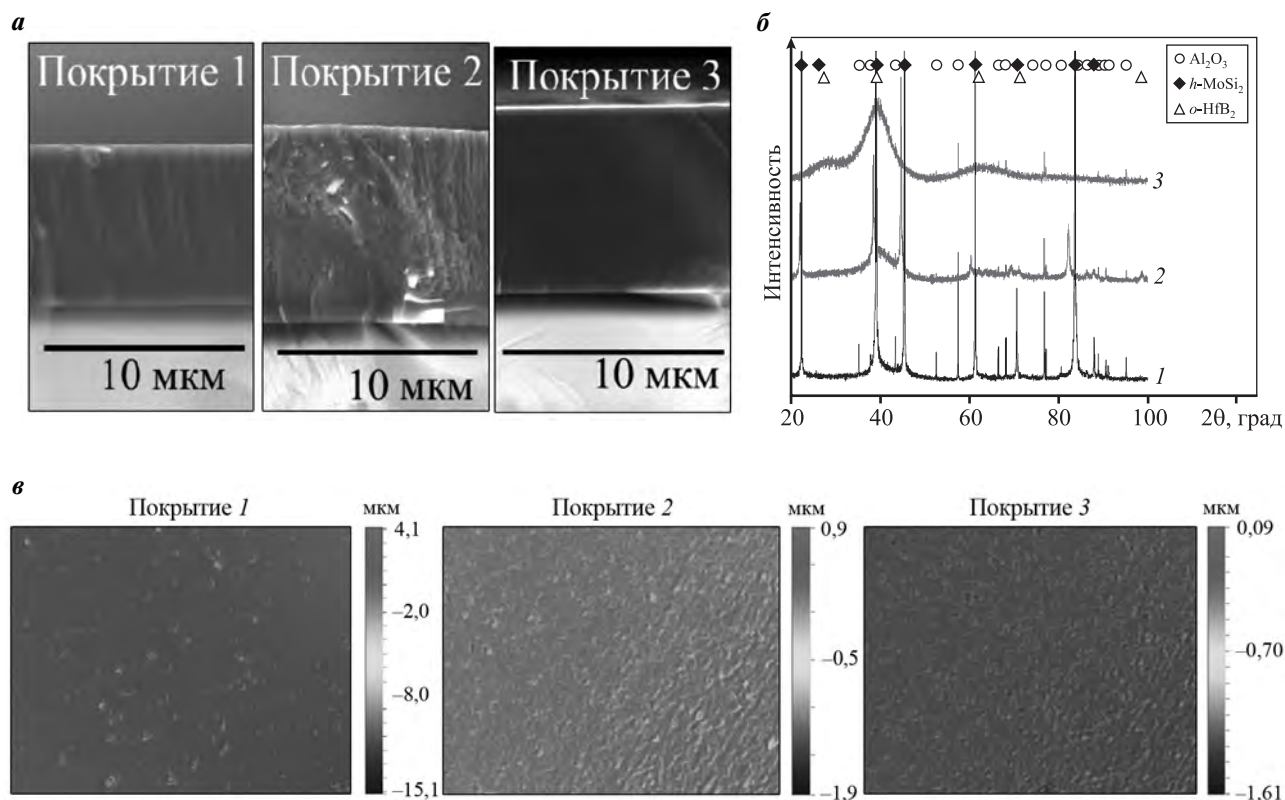


Рис. 1. СЭМ-изображения поперечных изломов (а), рентгенограммы (б) и изображения поверхности покрытий, полученные методом оптической профилометрии (в)

Fig. 1. Cross-sectional SEM images (а), XRD patterns (б) and coating surface images obtained by optical profilometry (в)

тость покрытий (рис. 1, в) снижалась в ряду: обр. 1 (35 нм) → обр. 2 (10 нм) → обр. 3 (7 нм), что можно связать с подавлением столбчатого роста и уплотнением структуры при введении гафния.

Для покрытия 1 на рентгенограмме (рис. 1, б) наблюдались острые пики подложки Al_2O_3 (ICDD 46-1212) и высокоинтенсивные пики $h\text{-MoSi}_2$ (ICDD 80-4771). Размер зерна $h\text{-MoSi}_2$, определенный по формуле Дебая—Шеррера по самой интенсивной линии (110), составил ~130 нм. Для покрытия 2 помимо пиков Al_2O_3 и $h\text{-MoSi}_2$ выявлялся уширенный пик в положении $2\theta = 35^\circ\div 45^\circ$, связанный с образованием фазы HfB_2 (ICDD 30-0612). Размер кристаллитов $h\text{-MoSi}_2$ (110) снизился при введении Hf в состав покрытий и составил ~55 нм. В случае образца 3 выявлены уширенные пики, которые можно трактовать как принадлежащие аморфной фазе. Если допустить, что покрытие имеет нанокристаллическую структуру, то такая форма пиков может быть обусловлена уменьшением размеров кристаллитов $h\text{-MoSi}_2$ до ~2 нм.

Параметры решетки $h\text{-MoSi}_2$ для покрытия 1 не отличались от значений, полученных для порошкового эталона $h\text{-MoSi}_2$ ($a = 0,460$ и $c = 0,657$ нм), в то время как для образца 2 наблюдалось повышение величины a до 0,466 нм, что может быть связано с растворением Hf в MoSi_2 , а также с отклонением от стехиометрии и наличием внутренних напряжений.

Механические свойства и трещиностойкость покрытий

Покрытие 1 характеризовалось максимальными твердостью ($H = 27$ ГПа), упругим восстановлением ($W = 62\%$) и модулем Юнга ($E = 370$ ГПа), что может быть связано с его нанокompозитной структурой (табл. 2). Введение гафния привело к падению всех этих показателей. Твердость образцов 2 и 3 снизилась на 50 и 40 % соответственно по сравнению с базовым. В случае покрытия 2 это может быть связано с отклонением от оптимального размера зерна и частичной аморфизацией структуры [12]. Также нельзя исключать

Таблица 2. Механические и электрохимические свойства покрытий

Table 2. Mechanical and electrochemical properties of coatings

№ обр.	H , ГПа	W , %	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	φ , мВ	i_{corr} мкА/см ²
1	27	62	370	0,072	0,144	3,26	+275	0,1
2	14	41	264	0,053	0,039	0,26	+245	3,5
3	17	51	225	0,075	0,097	—	+275	0,08

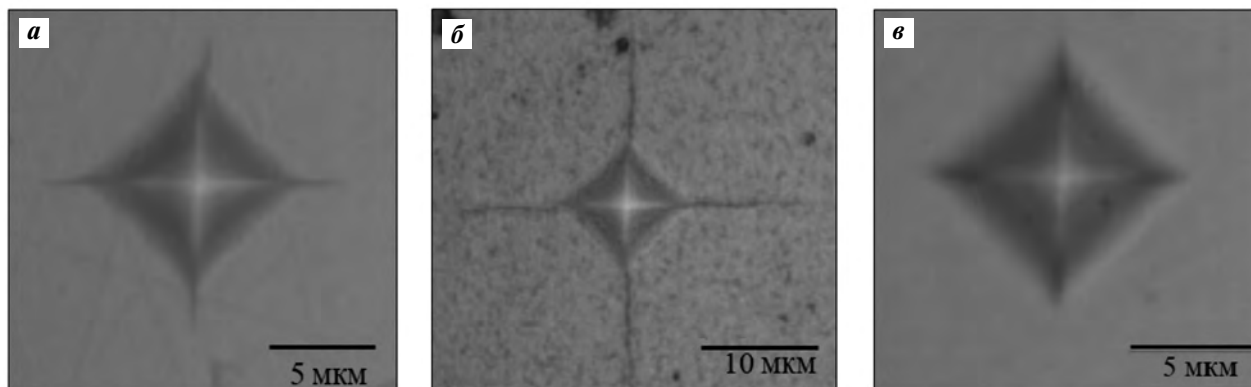


Рис. 2. Микрофотографии отпечатков после микроиндентирования при нагрузке 1 Н для покрытий 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Fig. 2. Micrographs of failure zones after microindentation at a load of 1 N for coatings 1 (a), 2 (b) and 3 (v)

влияние увеличения объема межзеренных границ на твердость покрытий [13]. Базовый образец 1 обладал крупнозернистой структурой с выраженными границами столбчатых зерен, при этом их доля относительно невысока. Уменьшение размера зерна и формирование второй фазы (обр. 2) привело к росту объема межзеренных границ, облегчающих разрушение по механизму зернограницного скольжения дислокаций, что, в свою очередь, способствует снижению механических характеристик. Покрытие 3 показало уровень твердости, характерный для аморфных материалов [14, 15].

Согласно микрофотографиям поверхности после микроиндентирования базового покрытия 1 при нагрузке 0,25 Н, трещин по границам и внутри отпечатка не обнаружено, для образца 2 наблюдалось образование радиальных трещин длиной 2,0—3,3 мкм, а поведение образца 3 с максимальной концентрацией гафния аналогично базовому покрытию. Увеличение нагрузки до 0,5 Н привело к образованию радиальных трещин длиной ~0,9 мкм по границам отпечатка покрытия 1, для образца 2 размер трещин увеличился до 4,5—

6,0 мкм, а на поверхности покрытия 3 они не были обнаружены. Микрофотографии отпечатков после микроиндентирования при нагрузке 1 Н показаны на рис. 2. Для образцов 1 и 2 длины радиальных трещин составили ~2,5 и 8,7—13,0 мкм соответственно.

Вязкость разрушения (табл. 2), рассчитанная по длине радиальных трещин [16], для образцов 1 и 2 составила $K_{Ic} = 3,26$ и $0,26$ МПа·м^{0,5}. В покрытии 3 радиальные трещины не наблюдались, что свидетельствует о его наилучшей трещиностойкости. Это может быть связано с подавлением столбчатого роста зерен, уменьшением межзеренной пористости и формированием структуры с низким уровнем дефектов. Согласно литературным данным вязкость разрушения объемного MoSi₂ составляет 3,0 МПа·м^{0,5} [17, 18]. Для сплавов Mo—Si—В с содержанием 5 ат.% бора параметр K_{Ic} составляет 7,3 МПа·м^{0,5} [19].

Коррозионная стойкость

Потенциал свободной коррозии покрытия 1 в серной кислоте составил $\varphi = +275$ мВ (см. табл. 2), добавка гафния (обр. 2) привела к его снижению до

245 мВ, а у покрытия 3 значение ϕ было аналогично полученному для базового образца.

Плотность тока коррозии образца 1 составляла $i_{\text{корр}} = 0,1 \text{ мкА/см}^2$. Максимальную ее величину $i_{\text{корр}} = 3,5 \text{ мкА/см}^2$ показало покрытие, осажденное с использованием 2 сегментов Hf. Плотность тока коррозии покрытия 3 несколько снизилась по сравнению с базовым образцом и составила $0,08 \text{ мкА/см}^2$.

Различия в коррозионной стойкости могут быть связаны как со структурными особенностями, так и с уровнем шероховатости поверхности покрытий. Так, образцы 1 и 2, обладающие столбчатой структурой и высокой шероховатостью поверхности, показали пониженную коррозионную стойкость, а покрытие 3, характеризующееся минимальным уровнем шероховатости ($R_a = 7 \text{ нм}$) и аморфной структурой с отсутствием межзеренных границ, обладало лучшей стойкостью к коррозии.

Жаростойкость

Графики кинетики окисления покрытий представлены на рис. 3. Для образцов 1 и 2 наблюдалось резкое падение массы $\Delta m/s = -0,0022$ и $-0,0055 \text{ г/см}^2$ вследствие постепенного отслоения покрытий вплоть до 60 мин выдержки. После полного отслоения их масса практически не изменялась. Отслоение образцов может быть обусловлено столбчатой структурой, по границам зерен которой кислород диффундирует вглубь покрытия [20]. Отметим, что потеря массы по пара-

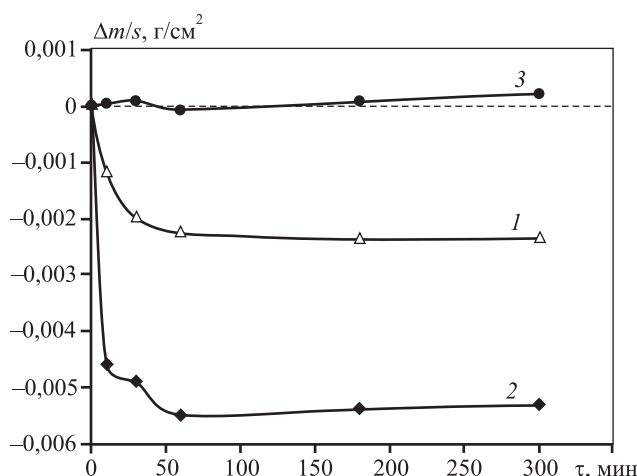


Рис. 3. Зависимость изменения массы покрытий (1–3) от времени отжига при $t = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 3. Specific mass change versus annealing time for coatings (1–3) at $t = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$

болическому закону, наблюдаемая для образцов 1 и 2, характерна для покрытий состава Mo–Si–B [21]. Для образца 3 кривая зависимости изменения массы от времени отжига имела линейный характер, при этом скорость окисления составляла $0,05 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{мин)}$. Масса этого покрытия практически не изменялась в ходе всего испытания ($\Delta m/s = +0,0002 \text{ г/см}^2$ при $\tau = 300 \text{ мин}$).

Так как покрытия Mo–Si–B и Mo–Hf–Si–B, изученные ранее [8, 10], показали хорошую стойкость вплоть до $t = 1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, в настоящей работе были проведены отжиги именно при данной температуре с выдержкой 10 мин.

Результаты СЭМ поверхности покрытий (рис. 4) показали, что базовый образец Mo–Si–B окисляется с образованием SiO_2 . На микрофотографиях видны темные участки, соответствующие по составу материалу подложки, что говорит о частичном отслоении покрытия. Толщина оксидного слоя базового покрытия составила $h = 4,4 \text{ мкм}$. Также на границе подложка–покрытие наблюдался оксидный слой ($h \sim 1,5 \text{ мкм}$) на основе SiO_2 , образовавшийся в результате диффузии кислорода по границам столбчатых зерен.

Покрытие 2 также частично отслоилось при $t = 1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Оксидная пленка толщиной 7 мкм состояла из зерен HfO_x , расположенных в аморфной матрице SiO_2 . На поверхности образца 3 также образовался плотный оксидный слой на основе SiO_2 с минимальной толщиной $3,6 \text{ мкм}$, содержащий зерна HfO_x эллипсоидной формы.

Отметим, что уменьшение размера зерна и увеличение доли аморфной фазы при введении гафния способствовало росту жаростойкости базового покрытия. Более плотная (обр. 2) и аморфная (обр. 3) структура препятствовала диффузии атомов кислорода вглубь покрытий, о чем свидетельствует отсутствие слоя SiO_2 на границе покрытие–подложка для этих образцов.

Таким образом, покрытия Mo–Si–B и Mo–Hf–Si–B (4Hf) отслаивались при $t = 1000$ и $1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в результате диффузии кислорода по границам столбчатых зерен. Лучшую жаростойкость показал образец Mo–Hf–Si–B (4Hf) за счет плотной аморфной структуры [22]. Это хорошо соотносится с литературными данными [23, 24].

Закключение

Методом магнетронного распыления с использованием мишени Mo–Si–B, оснащенной 2 или

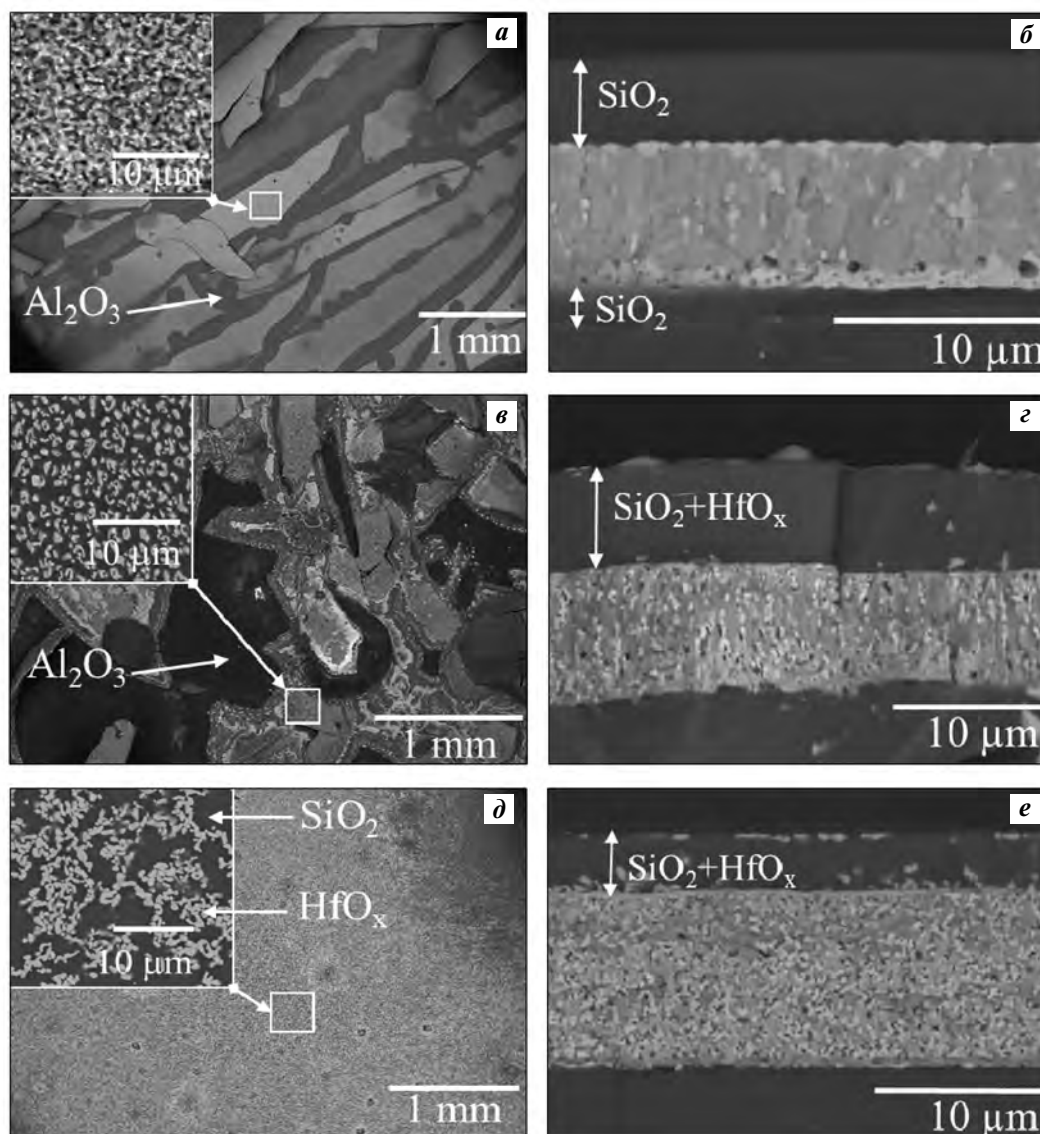


Рис. 4. Вид сверху и поперечный излом покрытий Mo—Si—B (*а, б*), Mo—Hf—Si—B (2Hf) (*в, г*) и Mo—Hf—Si—B (4Hf) (*д, е*) после отжига при $t = 1500^\circ\text{C}$ в течение 10 мин

Fig. 4. Top-view and cross-section SEM images of Mo—Si—B (*a, б*), Mo—Hf—Si—B (2Hf) (*в, г*) and Mo—Hf—Si—B (4Hf) (*д, е*) coatings annealed at $t = 1500^\circ\text{C}$ for 10 min

4 сегментами Hf, получены покрытия системы Mo—(Hf)—Si—B. Образцы Mo—Si—B и Mo—Hf—Si—B (2Hf) характеризовались столбчатой структурой. Введение гафния в состав покрытий Mo—Si—B привело к увеличению их толщины и скорости роста на 20 %. Установлено, что повышение содержания Hf от 0 до 6 ат.% способствует снижению размера кристаллитов фазы $h\text{-MoSi}_2$ со 130 до 55 нм, а дальнейшее его повышение до 17 ат.% привело к полной аморфизации покрытий.

Базовый образец Mo—Si—B характеризовался

максимальной твердостью 27 ГПа, а добавка 6 и 17 ат.% Hf снизила ее в 1,9 и 1,6 раза соответственно. В покрытиях Mo—Si—B и Mo—Hf—Si—B (2Hf) наблюдалось образование радиальных трещин при максимальной нагрузке 1Н, в то время как образец Mo—Hf—Si—B (4Hf) показал наилучшую трещиностойкость за счет бездефектной аморфной структуры.

По результатам электрохимических испытаний установлено, что коррозионная стойкость покрытий возрастает в ряду Mo—Hf—Si—B (2Hf) → Mo—Si—B → Mo—Hf—Si—B (4Hf).

Исследование кинетики окисления при температуре 1000 °С показало, что базовое покрытие и покрытие с минимальным содержанием Hf окисляются по параболическому закону, при этом максимальная потеря массы составляла $-0,0022$ и $-0,0055$ г/см² соответственно. Покрытие с максимальным содержанием Hf окислялось по линейному закону со скоростью 0,05 мг/(см²·мин) и характеризовалось наименьшей потерей массы ($-0,0002$ г/см²). Лучшую жаростойкость при $t = 1500$ °С также показал образец Mo—Hf—Si—B (4Hf) за счет плотной бездефектной структуры и образования оксидного слоя $\text{SiO}_2 + \text{HfO}_x$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00117-П).

Авторы признательны сотрудникам НУЦ СВС МИСиС—ИСМАН — Н.В. Швындиной за помощь в проведении структурных исследований покрытий и М.И. Петржику за проведение испытаний методами наноиндентирования.

Acknowledgments: The research was funded by the Russian Science Foundation (Project № 19-19-00117-П).

The authors thank researchers of the MISIS—ISMAN SHS Research and Education Center — N.V. Shvyndina for assistance in structural studies of coatings and M.I. Petrzhik for nanoindentation studies.

Литература/References

1. Wen S.H., Sha J.B. Isothermal and cyclic oxidation behaviours of MoSi_2 with additions of B at 1250°C prepared by spark plasma sintering. *Mater. Charact.* 2018. Vol. 139. P. 134—143.
2. Gao P., Zhao, Cheng L., Yuan Z., Liu X., Pan, Xiao H., Ning. High temperature mechanical retention characteristics and oxidation behaviors of the $\text{MoSi}_2(\text{Cr}_5\text{Si}_3)$ — RSiC composites prepared via a PIP—AAMI combined process. *J. Adv. Ceram.* 2019. Vol. 8. P. 196—208.
3. Zhu L., Wang X., Mao C., Ren X., Feng P. Influence of Ta_2O_5 on the micromorphology and high-temperature oxidation resistance of MoSi_2 -based composite coating for protecting niobium. *Mater. Charact.* 2021. Vol. 179. Art. 111328.
4. Schneibel J.H., Ritchie R.O., Kruzic J.J., Tortorelli P.F. Optimization of Mo—Si—B intermetallic alloys. undefined. *Miner., Metal. Mater. Soc.* 2005. Vol. 36 (3). P. 525—531.
5. Parthasarathy T.A., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M. Oxidation mechanisms in Mo-reinforced $\text{Mo}_5\text{SiB}_2(\text{T2})$ — Mo_3Si alloys. *Acta Mater. Pergamon.* 2002. Vol. 50 (7). P. 1857—1868.
6. Zhestkov B.E., Terent'eva V.S. Multifunctional coating MAI D5 intended for the protection of refractory materials. *Russ. Metall.* 2020. Vol. 2010 (1). P. 33—40.
7. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Iatsyuk I.V., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative investigation of structure, mechanical properties, and oxidation resistance of Mo—Si—B and Mo—Al—Si—B coatings. *Corros. Sci.* 2017. Vol. 123. P. 319—327.
8. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Bondarev A.V., Shtansky D.V., Levashov E.A. Structure and properties of nanocomposite Mo—Si—B—(N) coatings. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2015. Vol. 51 (5). P. 794—802.
9. Shrestha S., Hodgkiess T., Neville A. Erosion—corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel Ni—Cr—Mo—Si—B coatings under high-velocity seawater jet impingement. *Wear.* 2005. Vol. 259. No. 1-6. P. 208—218.
10. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Potanin A.Y., 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. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 403. Art.126373.
11. Филянд М.А., Семенова Е.И. Свойства редких элементов: Справочник. М.: Металлургиздат, 1953. Filyand M.A., Semenova E.I. Properties of rare elements: Handbook. Moscow: Metallurgizdat, 1953 (In Russ.).
12. Mayrhofer P.H., Music D., Schneider J.M. Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. *J. Appl. Phys.* 2006. Vol.100 (9). Art. 094906.
13. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурированные материалы: Учеб. пос. для вузов. М.: Академия, 2005. Andrievsky R.A., Ragulya A.V. Nanostructured materials. Moscow: Academy, 2005 (In Russ.).
14. Musil J., Kunc F., Zeman H., Poláková H. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 154. No. 2-3. P. 304—313.
15. Tkadletz M., Schalk N., Lechner A., Hatzenbichler L., Holec D., Hofer C., Deluca M., Sartory B., Lyapin A., Julin J., Czettl C. Influence of B content on microstructure, phase composition and mechanical properties of CVD Ti(B,N) coatings. *Materialia.* 2022. Vol. 21. Art. 101323.
16. Cheng C.H., Lee J.W., Ho L.W., Chen H.W., Chan Y.C., Duh J.G. Microstructure and mechanical property evaluation of pulsed DC magnetron sputtered Cr—B and Cr—B—N films. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206 (7). P. 1711—1719.

17. Xiong Z., Wang G., Jiang W. The Fracture Toughness and DBTT of MoB particle-reinforced MoSi₂ composites. *Key Eng. Mater.* 2007. Vol. 280-283. P. 1471—1474.
18. Uzunonut Y., Üzgür S., Diltemiz S.F., Kuşhan M.C., Ölmez R. MoSi₂ composites for high temperature structural applications. *Adv. Mater. Res.* 2011. Vol. 214. P. 103—107.
19. Jin M., He D., Shao W., Tan Z., Guo X., Zhou Z., Wang G., Wu X., Cui L., Zhou L. Influence of B contents on the microstructure, fracture toughness and oxidation resistance of Mo—Si—B alloys. *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 890. Art. 161829.
20. Huang Y., Zhu L., Ye Y., Zhang H., Bai S. Iridium coatings with various grain structures prepared by electrodeposition from molten salts: Growth mechanism and high temperature oxidation resistance. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 325. P. 190—199.
21. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V., Polčák J., Levashov E.A. Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo—Si—B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets. *Surf. Coat. Technol.* 2022. Art. 128141.
22. Bai S., Zhu L., Zhang H., Ye Y., Gao W. High-temperature diffusion in couple of chemical vapor deposited rhenium and electrodeposited iridium. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 563—570.
23. Li Z.K., Yu J.L., Zheng X., Zhang J.J., Liu H., Bai R., Wang H., Wang D.H., Wang W.S. Superplasticity of a multiphase fine-grained Mo—Si—B alloy. *Powder Technol.* 2011. Vol. 214 (1) P. 54—56.
24. Yu J.L., Li Z.K., Zheng X., Zhang J.J., Liu H., Bai R., Wang H. Tensile properties of multiphase Mo—Si—B refractory alloys at elevated temperatures. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 532. P. 392—395.