

Структура и свойства защитных композиционных покрытий Zr-Mo-Si-B и Hf-Mo-Si-B, полученных методом искрового плазменного спекания

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев^{a,*}, А. Д. Чертова^{a,**}, С. И. Рупасов^a, Т. А. Свиридова^a,
Т. А. Лобова^a, Р. Feng^b, X. Ren^{b,c}, Е. А. Левашов^a

^aУниверситет науки и технологий МИСИС, г. Москва, 119049, Россия

^bКитайский горно-технологический университет, Сюйчжоу, 221116, Китай

^cХэнаньская академия наук, г. Чжэнчжоу, 450046, Китай

* e-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru, ** e-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.02.2025

После доработки 19.03.2025

Принята к публикации 26.03.2025

Покрyтия в системах Zr-Mo-Si-B и Hf-Mo-Si-B были получены методом искрового плазменного спекания с использованием гетерофазных порошков $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 и $HfSi_2$ - $MoSi_2$ - HfB_2 , изготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Покрyтия Zr-Mo-Si-B и Hf-Mo-Si-B характеризовались толщиной 1,3–1,4 мкм, обладали плотной структурой и содержали фазы, вес.%: 61 о- $ZrSi_2$, 15 h- ZrB_2 , 15 t- $MoSi_2$, 8 m- ZrO_2 , 1 c- ZrB и 53 о- $HfSi_2$, 14 h- HfB_2 , 19 t- $MoSi_2$, 9 m- HfO_2 , 5 c- HfB соответственно. Твердость покрyтий составляла 15–16 ГПа, модуль упругости – 265–268 ГПа, упругое восстановление – 38–39%. Покрyтие Hf-Mo-Si-B характеризовалось минимальными значениями: а) приведенного износа $4,2 \times 10^{-5}$ мм³Н⁻¹м⁻¹ в условиях трения скольжения, б) объема кратера 5×10^3 мкм³ при ударно-динамических испытаниях и в) скорости окисления $< 2,3 \times 10^{-3}$ мг/(см²·с) при 1200 °С. ИПС-покрyтия превосходят ниобиевую подложку по износостойкости в ~ 25 раз и жаростойкости на несколько порядков.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, покрyтия, $ZrSi_2$ - ZrB_2 - $MoSi_2$, $HfSi_2$ - HfB_2 - $MoSi_2$, механические и трибологические характеристики, жаростойкость

УДК 621.793/.795

<https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.2.01>

ВВЕДЕНИЕ

Дисилициды гафния и циркония являются одними из наиболее перспективных материалов для использования в качестве основы при создании новых защитных покрyтий с повышенными износо- и жаростойкостью [1–3]. Покрyтия на основе $ZrSi_2$ и $HfSi_2$ используются для защиты от окисления деталей, изготовленных из тугоплавких металлов [4–7], композитов [8, 9], графита [10, 11] и других материалов.

Стойкость к высокотемпературному окислению $HfSi_2$ и $ZrSi_2$ обусловлена формированием поверхностного слоя оксида кремния SiO_2 , который препятствует диффузии атомов кислорода в глубь материала, а также обладает повышенной вязкостью и способствует заживлению трещин, образующихся при нагреве [12]. В гетерофазных материалах на основе $ZrSi_2$ локальная перегруппировка частиц, вызванная фазовым переходом от моноклинного оксида циркония ZrO_2 к тетрагональному ZrO_2 , является еще одним механизмом заживления дефектов [13]. Оксиды HfO_2 и ZrO_2 , образующиеся в результате окисления силицидов, имеют высокие

температуры плавления и могут реагировать с SiO_2 с образованием силикатов ($HfSiO_4$, $ZrSiO_4$), которые обладают повышенной химической стабильностью и низкой кислородопроницаемостью [7, 14, 15]. Многообещающим является введение в состав получаемых керамических материалов на основе $ZrSi_2$ и $HfSi_2$ различных функциональных добавок. Так, например, добавка $MoSi_2$ снижает вероятность перехода ZrO_2 из тетрагональной фазы в моноклинную, который обычно вызывает объемное расширение и приводит к растрескиванию поверхностного оксидного слоя [8]. Большой потенциал имеют гетерофазные керамические материалы в системах $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 и $HfSi_2$ - $MoSi_2$ - HfB_2 , полученные с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и обладающие рекордной жаростойкостью при температурах в диапазоне 1400–1700 °С за счет образования многослойной поверхностной структуры из фаз $ZrSiO_4$, ZrO_2 и SiO_2 [16–18].

Для нанесения покрyтий на основе $ZrSi_2$ и $HfSi_2$ могут быть использованы методы газотер-

мического напыления [1, 9], диффузионного насыщения [11, 19], электроискрового легирования [20], шликерный метод [3, 21], ионно-плазменные технологии [2, 5, 22]. В работе [21] шликерно-обжиговым методом были получены покрытия $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, обладающие высокой стойкостью к окислению при температурах 1500–1700 °С. Катоде-мишени составов $\text{HfSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ и $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ были успешно применены для магнетронного распыления на постоянном токе и в режиме HIPIMS при нанесении покрытий с жаростойкостью до 1500 °С, причем увеличение соотношения ион/атом в потоке, присущее методу HIPIMS, приводило к значительному повышению плотности структуры, механических характеристик и жаростойкости покрытий [23, 24].

Перспективным методом нанесения защитных покрытий на основе тугоплавких соединений переходных металлов является искровое плазменное спекание (ИПС, или SPS – spark plasma sintering), которое обеспечивает возможность получения плотных слоев из гетерофазной керамики толщиной до нескольких миллиметров, обладающих высокой адгезией к различным подложкам, как металлическим, так и неметаллическим [25–28]. Ранее метод ИПС был применен для получения покрытий на основе диборидов гафния и циркония ($\text{HfB}_2\text{-SiC-LaB}_6$, $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2\text{-TaSi}_2$) [27, 28], однако гетерофазные композиции $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ и $\text{HfSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ еще не были изучены.

Цель данной работы – получение покрытий с использованием гетерофазных порошков $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ и $\text{HfSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ методом искрового плазменного спекания, изучение их структуры, механических и трибологических свойств, а также стойкости к высокотемпературному окислению.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методом искрового плазменного спекания были получены образцы покрытий в системах Zr-Mo-Si-B и Hf-Mo-Si-B . В качестве подложек использовались диски ($\varnothing 12 \times 3$ мм) из ниобиевого сплава марки Нб-1. Подложки подвергались полировке на установке Struers Rotopol с использованием наждачной бумаги 1200, затем – ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте (установка УЗДН-2Т) в течение 10 мин. В качестве прекурсоров покрытий применялись порошковые смеси $\text{ZrSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ и $\text{HfSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoSi}_2$ со средним размером частиц 15–20 мкм, полученные путем измельчения продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Прекурсоры имели

следующий фазовый состав, вес. %: 50 ZrSi_2 , 20 MoSi_2 , 15 ZrB_2 , 15 Si и 56 HfSi_2 , 22 MoSi_2 , 14 HfB_2 , 8 Si [16, 17]. Порошковая смесь размещалась таким образом, чтобы закрыть поверхность подложки со всех сторон. Процесс ИПС проводился на установке Labox 650, Sinter Land. Длительность обработки составляла 15 мин, давление 30 МПа, температура 1300 °С. После процесса ИПС образцы подвергались шлифовке последовательно наждачными бумагами от 120 до 2500 при нагрузке 15 Н, скорости вращения 300 об/мин и длительности 3–10 мин. Полировка образцов проводилась при скорости 150 об/мин с использованием суспензии оксида кремния (0,05 мкм) в течение 15 мин. Часть образцов была разрезана на электроэрозионном станке. Далее проводились запрессовка в токопроводящую смолу на прессе CitoPres Struers и последующая полировка.

Структура и состав покрытий определялись методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДС) на микроскопе S-3400 Hitachi, оснащенном анализатором Noran 7 Thermo. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на приборе ДРОН-4 при использовании монохроматизированного излучения $\text{CuK}\alpha$, интервал и шаг съемки равнялись 10–145 и 0,100 град. соответственно. Экспозиция на точку съемки составляла 3,5–4,0 с. Состав покрытий определялся также с помощью оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 Horiba JY [29].

Наноиндентирование шлифов покрытий выполнялось в областях, соответствующих торцевой и цилиндрической поверхности образца, при нагрузке 30 мН с использованием прибора Nanohardness Tester CSM Instr., оснащенного индентором Берковича. Также было проведено измерение твердости образцов на твердомере Виккерса марки HVF-50 при нагрузках 10–100 Н. Трибологические испытания покрытий проводились на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments), работающей по схеме pin-on-disk, с использованием контртела в виде шарика Al_2O_3 диаметром 6 мм при нормальной нагрузке 5 Н. Циклические ударно-динамические испытания покрытий были проведены на импакт-тестере SemeCon (Германия) при нагрузке 300 Н с использованием 5 мм шарика из WC-Co при количестве циклов 10^5 . Дорожки износа и кратеры после трибологических испытаний исследовали на оптическом профилометре WYKO-NT1100, а также оптическом микроскопе МБС-9.

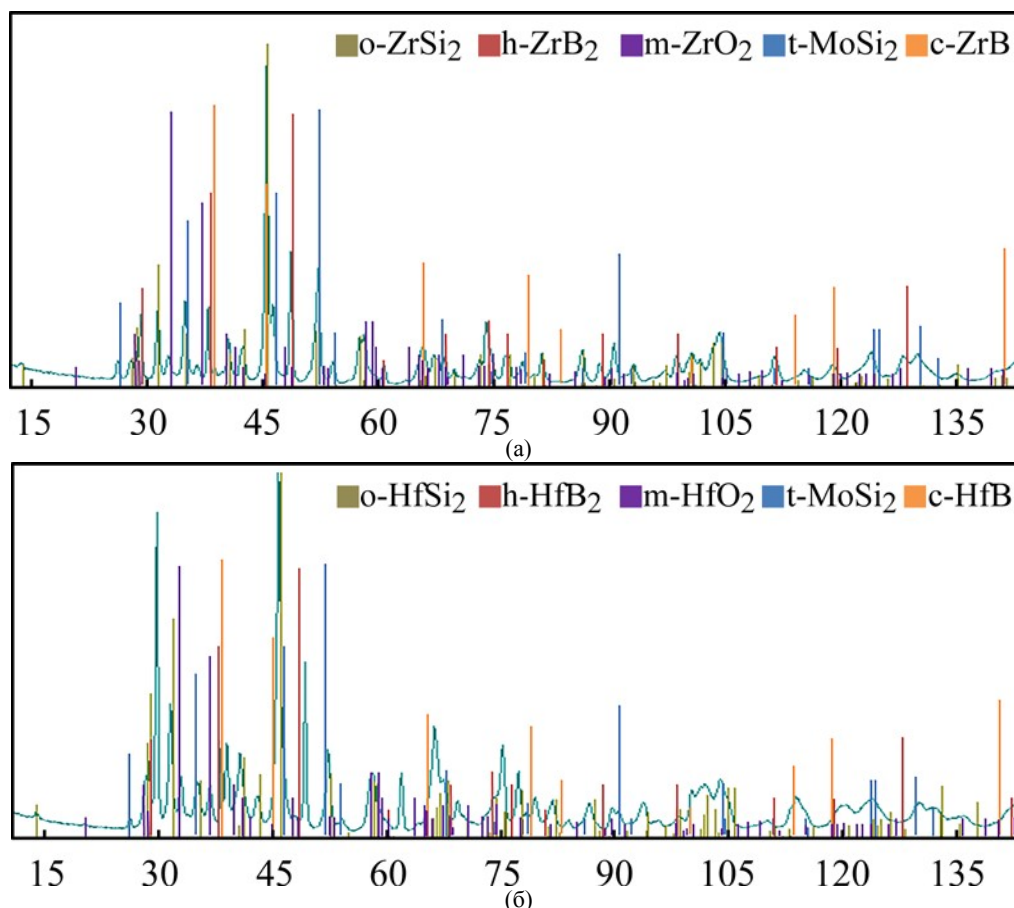


Рис. 1. Дифрактограммы покрытий Zr-Mo-Si-B (а) и Hf-Mo-Si-B (б).

С целью определения кинетики окисления проводились изотермические отжики на воздухе при температуре 1200 °С в печи SNOL 7,2/1200 Umega. Образцы до и после отжига взвешивались на весах ВЛ-220М (точность 0,01 мг). РФА отожженных образцов проводился на дифрактометре Bruker D2 Phaser с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы покрытий Zr-Mo-Si-B и Hf-Mo-Si-B представлены на рис. 1.

По данным РФА, основу цирконий-содержащих покрытий составляла фаза o-ZrSi₂ (61 вес.%), указанная на дифрактограмме, фазы t-MoSi₂ и h-ZrB₂ находились приблизительно в одинаковом количестве (15–16 вес.%). Также в покрытии были обнаружены моноборид и диоксид циркония в количестве 8 и 1 вес.% соответственно (табл. 1). Основой покрытий Hf-Mo-Si-B являлась фаза o-HfSi₂ (53 вес.%), содержание фаз h-HfB₂, t-MoSi₂, m-HfO₂ и c-HfB составляло 14, 19, 9 и 5 вес.% соответственно (табл. 2). Образование оксидных фаз m-ZrO₂ и m-HfO₂ могут образоваться в результате взаимодействия материала покрытий с остаточным газом, а также с присутствием

поверхностных окисных пленок в исходных порошках (в частности, Zr) [17].

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения поперечных шлифов покрытий.

Толщина покрытий Zr-Mo-Si-B и Hf-Mo-Si-B составляла 1,36 и 1,30 мм соответственно. В результате процесса ИПС наблюдалось диффузионное взаимодействие покрытий с ниобиевой подложкой с образованием многослойной структуры (рис. 3–5).

Согласно данным РЭМ и ЭДС, в случае покрытия Zr-Mo-Si-B на границе «покрытие–подложка» наблюдалось формирование диффузионного слоя на основе NbSi₂ толщиной ~ 5,0 мкм. Следующий слой толщиной ~ 8 мкм состоял из колонных зерен NbSi₂ и прослоек, близких по составу к фазе Nb₂Si. Затем формировались слои NbSi₂ толщиной 1,7–7,6 мкм и Nb₂Si толщиной 1,7–2,4 мкм. Далее наблюдалось формирование слоя оксида циркония толщиной ~ 3,0 мкм. Образование оксида циркония может быть связано с тем, что при взаимодействии силицидов циркония (ZrSi₂, ZrSi) с ниобием образуются силицид ниобия и металлический цирконий, который в свою очередь активно окисляется остаточным кислородом при температуре процесса ИПС (1300 °С). Последующий слой толщиной 30 мкм преимущественно

Таблица 1. Фазовый состав покрытий Zr-Mo-Si-B, по данным РФА

Фаза	Стр. тип	Об. доля, %	Вес. доля, %	Периоды, нм
ZrSi ₂ (type C49)	oC12/1	60,8 ± 0,1	55,2 ± 0,1	a = 0,371 b = 1,476 c = 0,367
MoSi ₂ (type C11b)	tI6/2	15,4 ± 0,1	18,1 ± 0,1	a = 0,321 c = 0,786
ZrB ₂ (type C32)	hP3/4	15,0 ± 0,1	17,0 ± 0,1	a = 0,317 c = 0,353
ZrO ₂ (type C43)	mP12/3	7,6 ± 0,1	8,1 ± 0,1	–
ZrB (type B1)	cF8/2	1,3 ± 0,0	1,6 ± 0,0	a = 0,465

Таблица 2. Фазовый состав покрытий Hf-Mo-Si-B, по данным РФА

Фаза	Стр. тип	Об. доля, %	Вес. доля, %	Периоды, нм
HfSi ₂ (type C49)	oC12/1	53,2 ± 0,1	49,6 ± 0,1	a = 0,370 b = 1,456 c = 0,367
HfB ₂ (type C32)	hP3/4	14,1 ± 0,0	18,5 ± 0,1	a = 0,314 c = 0,348
MoSi ₂ (type C11b)	tI6/2	18,4 ± 0,1	13,5 ± 0,1	a = 0,321 c = 0,792
HfO ₂ (type C43)	mP12/3	8,9 ± 0,1	10,5 ± 0,1	a = 0,512 b = 0,519 c = 0,529
HfB (type B1)	cF8/2	5,3 ± 0,0	7,9 ± 0,0	a = 0,463

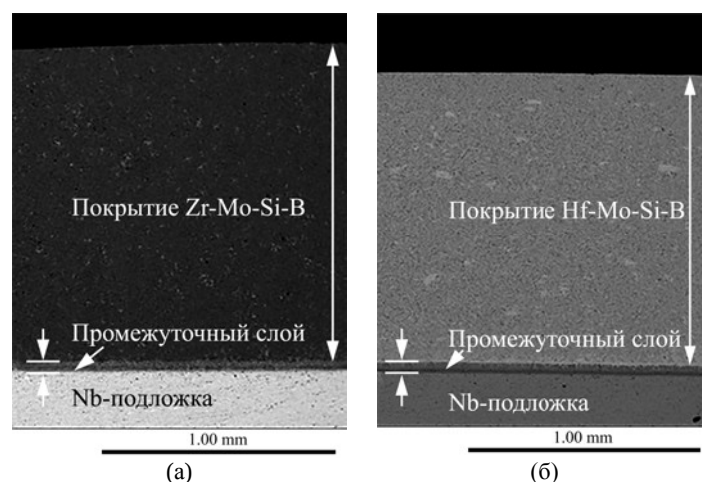


Рис. 2. РЭМ-изображения шлифов покрытий Zr-Mo-Si-B (а) и Hf-Mo-Si-B (б).

содержал матрицу на основе ZrSi_x с зернами MoSi₂ и ZrB₂ размером 2–5 мкм и мелкими включениями ZrC размером 0,2–1,2 мкм. Стоит отметить, что образование карбидных и оксидных фаз может быть объяснено реакцией материала порошковой смеси с монооксидом углерода, образующимся в результате взаимодействия графитовой пресс-формы и остаточного газа. Оставшийся слой толщиной ~ 1,35 мм был однороден по составу и содержал фазы ZrSi₂, MoSi₂, MoB, ZrB₂ и ZrC. В случае покрытия Hf-Mo-Si-B на границе «покрытие-подложка» наблюдалось формирование слоев общей толщиной 45–50 мкм: Nb (подложка) → Nb₅Si₃ → NbSi₂+NbSi → NbSi₂ → NbSi_x + HfSi_x + HfC → HfSi_x+HfC (рис. 4).

Переходный слой толщиной 180 мкм содержал фазы Hf₅Si₃ + MoSi₂ + HfSi₂ + HfC. Функциональный верхний слой толщиной ~ 1,1 мм состоял из фаз HfSi₂, MoSi₂, MoB, HfC, HfB_x.

По данным ЭДС, усредненный состав полученных покрытий был следующим, ат. %: 30 Zr, 6 Mo, 50 Si, 14 B для покрытий Zr-Mo-Si-B и 29 Hf, 6 Mo, 55 Si, 10 B для покрытий Hf-Mo-Si-B. Содержание бора было скорректировано методом ОЭСТР и в дальнейшем включено в ЭДС-расчет.

При наноиндентировании покрытия Zr-Mo-Si-B на торцевой поверхности были получены следующие результаты: твердость $H = 15$ ГПа, модуль упругости $E = 265$ ГПа, упругое восстановление $W = 39\%$, стойкость к

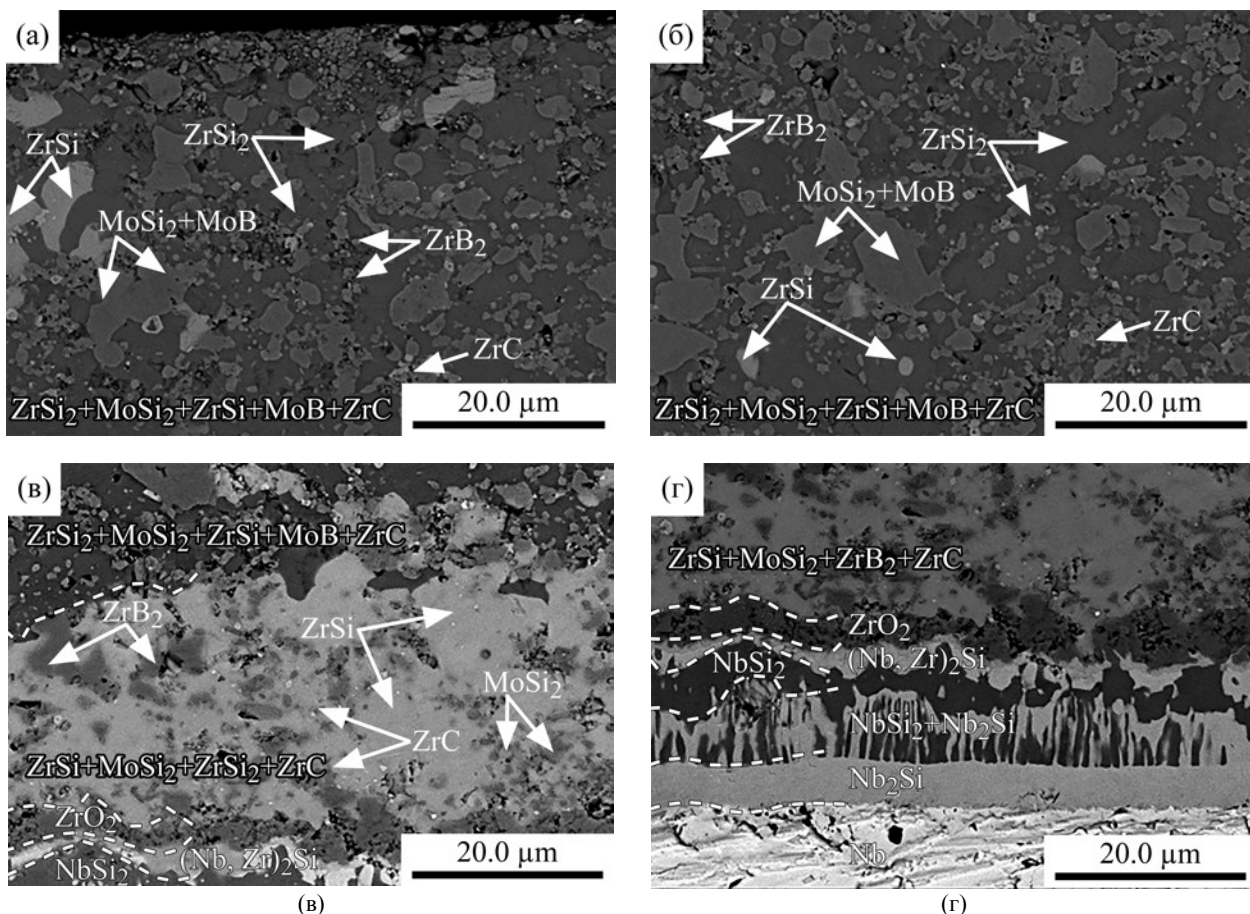


Рис. 3. РЭМ-изображения поперечного шлифа покрытия Zr-Mo-Si-B вблизи поверхности (а), в средней зоне (б), вблизи подложки (в), на границе с подложкой (г).

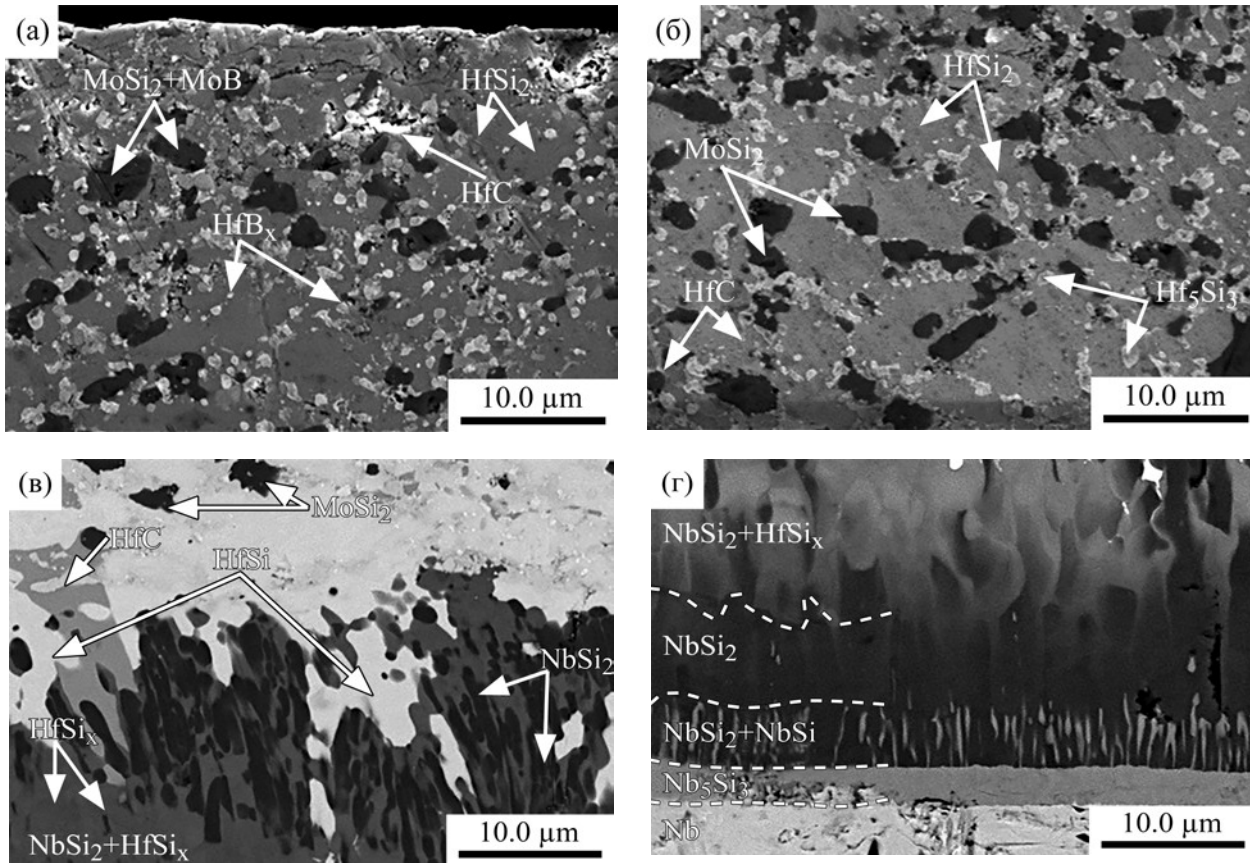


Рис. 4. РЭМ-изображения поперечного шлифа покрытия Hf-Mo-Si-B вблизи поверхности (а), в средней зоне (б), вблизи подложки (в), на границе с подложкой (г).

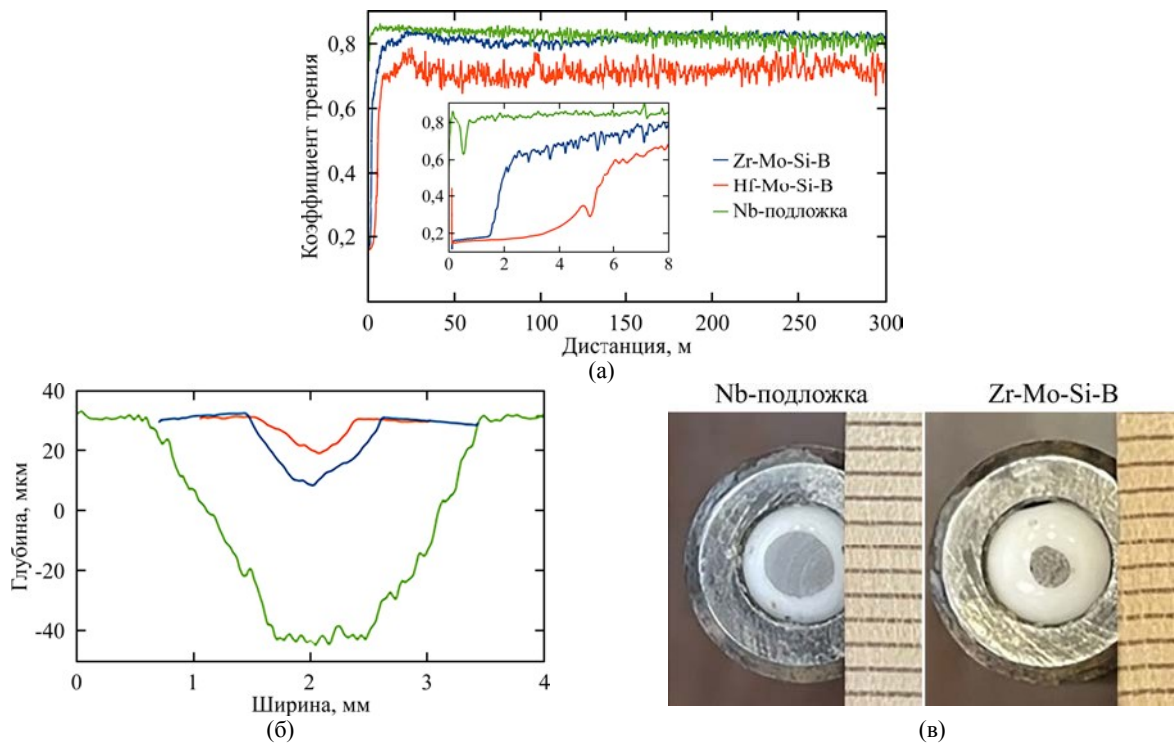


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от дистанции (а), профилограммы дорожек износа на поверхности образцов (б) и фотографии контртел (в) после трибологических испытаний по схеме «стержень–диск».

упругой деформации разрушения $H/E = 0,058$ и сопротивление пластической деформации $H^3/E^2 = 0,048$ ГПа. На цилиндрической поверхности фиксировались повышенные значения $H = 19$ ГПа, $E = 403$ ГПа, $W = 46\%$ и пониженные $H/E = 0,047$ и $H^3/E^2 = 0,042$ ГПа. Покрытие Hf-Mo-Si-B в обеих зонах показало близкие значения механических характеристик: $H = 15\text{--}16$ ГПа, $E = 268\text{--}271$ ГПа, $W = 38\text{--}41\%$, $H/E = 0,055\text{--}0,060$ и $H^3/E^2 = 0,046\text{--}0,057$ ГПа. Стоит отметить, что повышенные значения параметров H/E и H^3/E^2 для образца Hf-Mo-Si-B могут свидетельствовать о высокой износостойкости в условиях трибологического контакта [30, 31]. Исследования методом индентирования при нагрузках 50–100 Н показали, что покрытия Zr-Mo-Si-B и Hf-Mo-Si-B характеризуются твердостью в диапазоне 12–15 ГПа, что хорошо согласуется с данными наноиндентирования.

Трибологические испытания показали, что минимальным средним коэффициентом трения $f = 0,70$ характеризовалось покрытие Hf-Mo-Si-B (рис. 5а). Покрытие Zr-Mo-Si-B и Nb-подложка имели близкие коэффициенты трения $f = 0,81\text{--}0,82$. Причем в начальный период на дистанции 0–2 м (вставка на рис. 6а) покрытия характеризовались $f = 0,18$, что в ~ 3 раза ниже значений, полученных для непокрытой подложки. Исследования на оптическом профилометре показали, что глубина дорожки износа покрытий Hf-Mo-Si-B и Zr-Mo-Si-B в 7 и 3 раза меньше глубины, полученной для подложки из Nb сплава (рис. 6б). Минимальный приведенный

износ $V_w = 4,2 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ показало покрытие Hf-Mo-Si-B, что может быть связано с высокими параметрами H/E и H^3/E^2 . Приведенный износ покрытия Zr-Mo-Si-B составил $1,2 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$. Подложка обладала максимальным $V_w = 1,1 \times 10^{-3} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$. Значение приведенного износа контртела в контакте с покрытиями было минимальным и составляло $\sim 3 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$, в то время как при контакте с подложкой износ шарика был существенно выше, V_w достигал $4,5 \times 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ (рис. 6в). Стоит отметить, что нанесение покрытий Zr-Mo-Si-B и Hf-Mo-Si-B на Nb-подложку приводит к снижению приведенного износа на один и два порядка соответственно.

Результаты ударно-динамических испытаний показали, что глубина кратеров составила 1,0, 3,2 и 15,0 мкм для покрытий Hf-Mo-Si-B, Zr-Mo-Si-B и ниобиевой подложки соответственно. Минимальным объемом кратера $V = 5 \times 10^3 \text{ мкм}^3$ характеризовалось покрытие Hf-Mo-Si-B. Для покрытия Zr-Mo-Si-B $V = 5,6 \times 10^4 \text{ мкм}^3$. Непокрытая подложка показала значение $V = 2,0 \times 10^6 \text{ мкм}^3$. Таким образом, при нанесении покрытий Hf-Mo-Si-B и Zr-Mo-Si-B износостойкость ниобиевой подложки повышалась на несколько порядков, что связано с ростом твердости в результате нанесения покрытий.

Образцы были подвергнуты отжигу на воздухе при температуре 1200 °С при варьировании длительности изотермической выдержки. Ниобиевая подложка интенсивно окислялась по линейному закону со скоростью $0,6 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$

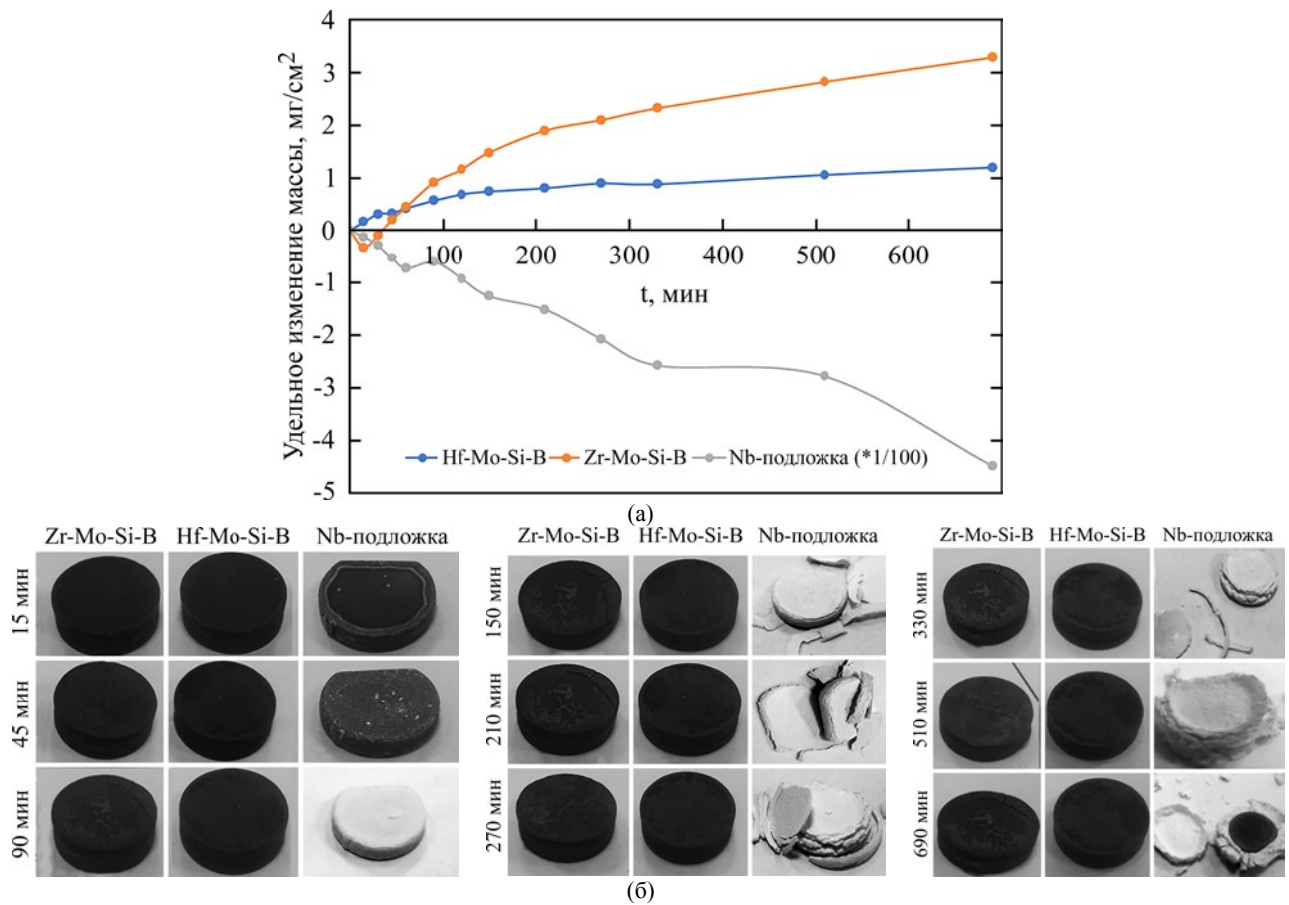


Рис. 6. Зависимость удельного изменения массы от времени (а) и фотографии образцов после отжига (б).

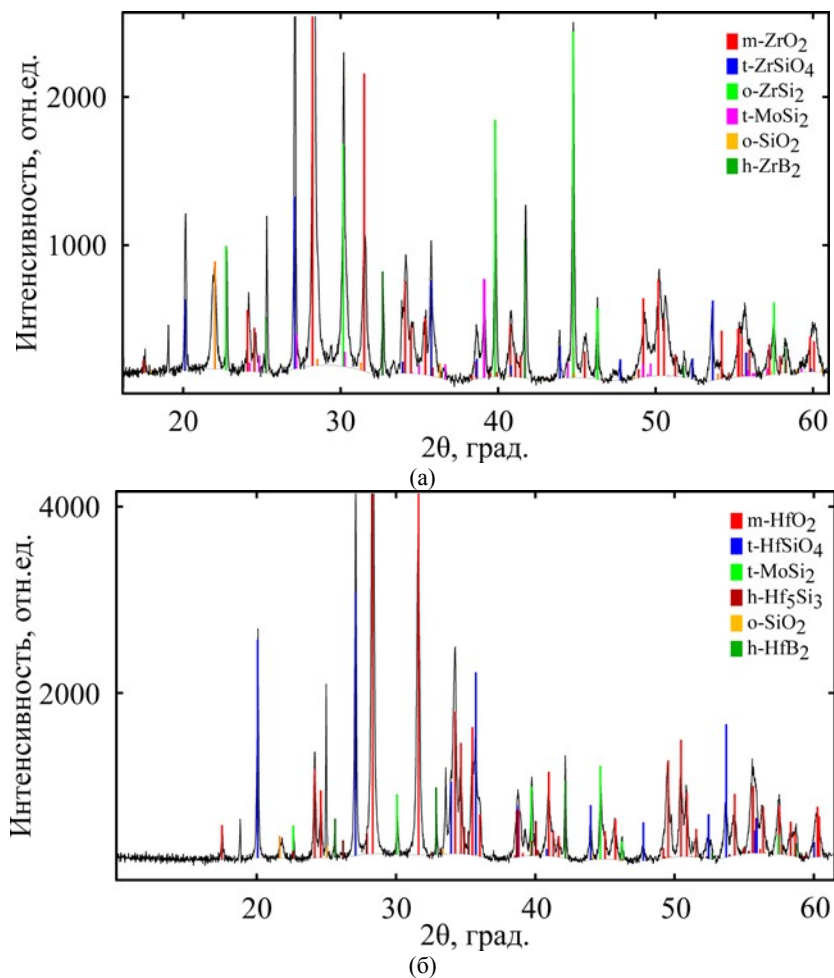


Рис. 7. Дифрактограммы покрытий Zr-Mo-Si-B (а) и Hf-Mo-Si-B (б) после отжига.

(рис. 6а), что связано с низкими защитными свойствами формирующегося на поверхности подложки оксида ниобия (рис. 6б) [32].

Для покрытия Zr-Mo-Si-B кинетика окисления соответствовала параболическому закону, скорость окисления не превышала $5,3 \times 10^{-3}$ мг/(см²·с)

Для образцов Hf-Mo-Si-B процесс описывался логарифмическим законом, скорость окисления составляла $2,3 \times 10^{-3}$ мг/(см²·с), что в ~ 2 раза меньше значений, полученных для цирконий-содержащего покрытия. Стоит отметить, что повышенная жаростойкость гафний-содержащих покрытий может быть связана с более высокой температурой плавления, термической стабильностью и более низким коэффициентом термического расширения HfO₂ по сравнению с ZrO₂ [33]. Анализ внешнего вида образцов (рис. 7б) показал, что покрытия сохраняют свою целостность и защитные свойства на протяжении всего испытания. В то время как ниобиевая подложка интенсивно окисляется, при выдержке > 90 мин наблюдается хрупкое разрушение образца.

Согласно данным РЭМ и ЭДС, на поверхности покрытий в процессе отжига формировался слой толщиной 10–20 мкм, основу которого составляло боросиликатное стекло (Si:B:O) с кристаллитами фаз ZrO₂, ZrSiO₄ и HfO₂, HfSiO₄.

Результаты РФА подтвердили формирование в процессе отжига фаз m-HfO₂ (ICDD 75-6426), t-HfSiO₄ (ICDD 75-1628) и m-ZrO₂ (ICDD 37-1484), t-ZrSiO₄ (ICDD 70-7132) в защитных слоях покрытий Hf-Mo-Si-B и Zr-Mo-Si-B соответственно (рис. 7).

Также на дифрактограммах покрытий наблюдался пик при $2\theta = 22^\circ$, соответствующий фазе o-SiO₂ (ICDD 71-3839), образование которого связано с частичной кристаллизацией аморфного защитного слоя Si:B:O. Стоит отметить, что в работе [34] кристаллизация аморфного SiO₂ наблюдалась при температуре 1200 °С. Также после отжига в образце Zr-Mo-Si-B сохранились фазы o-ZrSi₂ (ICDD 70-8990), t-MoSi₂ (ICDD 72-6181) и h-ZrB₂ (ICDD 65-3389), соответствующие исходному состоянию покрытия. В случае покрытия Hf-Mo-Si-B отмечен фазовый переход орторомбической фазы o-HfSi₂ в гексагональную фазу h-Hf₅Si₃ (ICDD 65-3618), при этом фазы t-MoSi₂ и h-HfB₂ (ICDD 65-3387) сохранялись. Доля фаз (вес.%) для покрытий Zr-Mo-Si-B и Hf-Mo-Si-B составила: 54 m-ZrO₂, 12 t-ZrSiO₄, 5 o-ZrSi₂, 18 t-MoSi₂, 6 o-SiO₂, 5 h-ZrB₂ и 51 m-HfO₂, 25 t-HfSiO₄, 5 h-Hf₅Si₃, 11 t-MoSi₂, 4 o-SiO₂, 4 h-HfB₂ соответственно.

Таким образом, нанесение покрытий предотвращает катастрофическое разрушение

ниобиевого сплава в процессе нагрева на воздухе и снижает скорость окисления минимум на два порядка. Высокая жаростойкость разработанных покрытий Zr-Mo-Si-B и Hf-Mo-Si-B обусловлена формированием защитных поверхностных слоев на основе боросиликатного стекла Si:B:O и кристаллических фаз m-ZrO₂+t-ZrSiO₄ и m-HfO₂+t-HfSiO₄.

ВЫВОДЫ

Методом искрового плазменного спекания с использованием гетерофазных порошков ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и HfSi₂-MoSi₂-HfB₂ были получены покрытия Zr-Mo-Si-B и Hf-Mo-Si-B толщиной 1,36 и 1,30 мкм на подложках из ниобиевого сплава. На границе «подложка–покрытие» наблюдалось формирование подслоев толщиной 55–65 мкм, связанных с взаимной диффузией элементов порошковой смеси и Nb в процессе искрового плазменного спекания. Основными фазами покрытий Zr-Mo-Si-B и Hf-Mo-Si-B являлись o-ZrSi₂, h-ZrB₂, t-MoSi₂ и o-HfSi₂, h-HfB₂, t-MoSi₂ соответственно. Также присутствовали монобориды и диоксиды гафния и циркония.

Покрытия Hf-Mo-Si-B и Zr-Mo-Si-B обладали близкими твердостью $H = 15\text{--}16$ ГПа, модулем упругости $E = 265\text{--}268$ ГПа и упругим восстановлением $W = 38\text{--}39\%$, при этом максимальные стойкость к упругой деформации $H/E = 0,060$ и сопротивление пластической деформации разрушения $H^3/E^2 = 0,057$ ГПа имел образец Hf-Mo-Si-B. Трибологические испытания показали, что минимальными приведенным износом $V_w = 4,2 \times 10^{-5}$ мм³Н⁻¹м⁻¹ и объемом кратера $V = 5,0 \times 10^3$ мкм³ характеризовалось покрытие Hf-Mo-Si-B, что связано с высокими параметрами H/E и H^3/E^2 .

Отжиг при температуре 1200 °С показал, что покрытия Hf-Mo-Si-B и Zr-Mo-Si-B характеризуются низкой скоростью окисления $2\text{--}5 \times 10^{-3}$ мг/(см²·с), в то время как Nb-подложка интенсивно окисляется со скоростью 0,610 мг/(см²·с). Высокая жаростойкость покрытий связана с формированием плотных оксидных слоев на основе аморфной фазы Si:B:O и кристаллических фаз m-ZrO₂+t-ZrSiO₄ или m-HfO₂+t-HfSiO₄ при нагреве на воздухе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-49-00141). Р. Feng и X. Ren выражают благодарность Национальному фонду естественных наук Китая за финансовую поддержку (проект № 52261135546).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu, F., Li, H., Fu, Q., He, X., et. al., ZrSi₂-SiC/SiC gradient coating of micro-structure and anti-oxidation property on C/C composites prepared by SAPS, *Coatings*, 2022, vol. 12, art. ID 1377. <https://doi.org/10.3390/coatings12101377>
2. Glechner, T., Oemer, H.G., Wojcik, T., Weiss, M., et. al., Influence of Si on the oxidation behavior of TM-Si-B_{2+z} coatings (TM = Ti, Cr, Hf, Ta, W), *Surf. Coat. Technol.*, 2022, vol. 434, art. ID 128178. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128178>
3. Zhu, X., Ou, C., Li, T., Zhang, Y., et. al., HfSi₂-HfB₂-SiC coating prepared at low temperature to protect SiC-coated C/C composites against oxidation at 1473–1973 K, *Ceram. Int.*, 2024, vol. 50, 8, p. 13490. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.261>
4. Kim, J.J., Kim, H.G. and Ryu, H.J., High-temperature oxidation behaviors of ZrSi₂ and its coating on the surface of Zircaloy-4 tube by laser 3D printing, *Nucl. Eng. Technol.*, 2020, vol. 52, p. 2054. <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.02.018>
5. Yeom, H., Maier, B., Mariani, R., Bai, D., et. al., Magnetron sputter deposition of zirconium-silicide coating for mitigating high temperature oxidation of zirconium-alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 2017, vol. 316, p. 30. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.018>
6. Kim, M., Noh, H., Lee, G.C., Yeom, H., et. al., Flow boiling critical heat flux enhancement in ZrSi₂ accident-tolerant fuel cladding with porous structures, *Appl. Therm. Eng.*, 2022, vol. 207, art. ID 118164. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118164>
7. Zhao, W., Wang, Y., Wang, S., Zou, Y., et al., Enhanced high-temperature oxidation resistance of HfSi₂-modified silicon based multilayer ceramic coating on Nb alloy prepared by a novel strategy, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2023, vol. 43, p. 4717. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.051>
8. Wang, L., Fu, Q., Zhao, F. and Zhao, Z., Constructing self-healing ZrSi₂-MoSi₂ coating for C/C composites with enhanced oxidation protective ability, *Surf. Coat. Technol.*, 2018, vol. 347, p. 257. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.002>
9. Liu, F., Li, H., Gu, S., Yao, X., et. al., Effect of Y₂O₃ on the oxidation properties of ZrSi₂/SiC coating prepared by SAPS on the carbon-carbon composites, *Ceram. Int.*, 2018, vol. 44, no. 13, p. 15065. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.138>
10. Zheng, Z., Zhao, H., Li, Z., Liu, X., et. al., Research on microstructure and oxidation resistant property of ZrSi₂-SiC/SiC coating on HTR graphite spheres, *Ceram. Int.* 2018, vol. 44, p. 4795. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.12.065>
11. Zheng, Z.J., Zhou, P., Zhao, H.S., Li, Z.Q., et. al., ZrSi₂-SiC/SiC anti-oxidant coatings prepared on graphite spheres by two-step pack cementation process, *Key Eng. Mater.* 2017, vol. 727, p. 953. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.727.953>
12. Sun, J., Fu, Q.G., Guo, L.P. and Wang, L., Silicide coating fabricated by HAPC/SAPS combination to protect niobium alloy from oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 15838. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04599>
13. Hager, M.D., Greil, P., Leyens, C., Van Der Zwaag, S., et. al., Self-healing materials, *Adv. Mater.* 2010, vol. 22, p. 5424. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201003036>
14. Yeom, H., Maier, B., Mariani, R., Bai, D., et. al., Evolution of multilayered scale structures during high temperature oxidation of ZrSi₂, *J. Mater. Res.*, 2016, vol. 31, p. 3409. <https://doi.org/10.1557/JMR.2016.363>
15. Song, K., Fan, J., Li, W., Jiang, J., et. al., Effect of ZrO₂ types on ZrSiO₄ formation, *Ceram. Int.* 2019, vol. 45, p. 23444. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.048>
16. Astapov, A.N., Pogozhev, Y.S., Prokofiev, M.V., Lifanov, I.P., et. al., Kinetics and mechanism of high-temperature oxidation of the heterophase ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ ceramics, *Ceram. Int.*, 2019, vol. 45, p. 6392. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.126>
17. Astapov, A.N., Pogozhev, Yu.S., Prokofiev, M.V., Potanin, A.Yu., et. al., Kinetics and mechanism of the oxidation of ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ ceramics in air at temperatures up to 1400°C. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2019, vol. 140, p. 12. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.05.100>
18. Pogozhev, Y., Lemesheva, M.V., Potanin, A., Rupasov, S.I., et. al., Heterophase ceramics in the Hf-Si-Mo-B system obtained by a combination of SHS and hot pressing methods, *Izv. Non-Ferr. Metall.*, 2019, vol. 3, p. 36. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-36-46>
19. Wang, Z., Wang, Y., Wang, S., Zou, Y., et. al., ZrSi₂/SiO₂-Nb₂O₅/NbSi₂ multi-layer coating formed on niobium alloy by HAPC combined with LPDS: Microstructure evolution and high temperature oxidation behavior, *Corr. Sci.*, 2022, vol. 206, art. ID 110460. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110460>
20. Zamulaeva, E.I., Kudryashov, A.E., Kiryukhantsev-Korneev, P.V., Bashkurov, E.A., et. al., Protective heterophase coatings produced by electrospark deposition and high-power impulse magnetron sputtering, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2024, vol. 60, p. 607. <https://doi.org/10.3103/S1068375524700182>
21. Lifanov, I.P., Astapov, A.N. and Terentjeva, V.S., Deposition of heat-resistant coatings based on the ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ system for protection of non-metallic composite materials in high-speed high-enthalpy gas flows, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2020, vol. 1713, art. ID 012025. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012025>
22. Kiryukhantsev-Korneev, P., Sytchenko, A., Pogozhev, Y. Vorotilo, S., et. al., Structure and properties of Zr-Mo-Si-B-(N) hard coatings obtained

- by D.C. magnetron sputtering of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ target, *Materials (Basel)*, 2021, vol. 14, no. 8, art. ID 1932. <https://doi.org/10.3390/MA14081932>
23. Kiryukhantsev-Korneev, P.V., Chertova, A.D., Chudarin, F.I., Ren, X., et al., Hf–Mo–Si–B oxidation-resistant coatings produced by magnetron sputtering in DCMS and HIPIMS modes, *Phys. Metals Metallogr.*, 2024, vol. 125, p. 1578. <https://doi.org/10.1134/S0031918X23602767>
 24. Chertova, A.D., Chudarin, F.I., Vakhrusheva, I.O., Kaplansky, Yu.Yu., et. al., Oxidation-resistant Zr–Mo–Si–B coatings deposited by DCMS and HIPIMS methods, *Powder Metall. Funct. Coat.*, 2024, vol. 18, no. 4, p. 55. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-55-68>
 25. Zhu, L., Zhang, S., Ye, F., Ren, X., et. al., Recycling of MoSi_2 -based industrial solid wastes for the fabrication and high-temperature oxidation behavior of $\text{MoSi}_2\text{-ZrSi}_2\text{-SiC}$ composite coating, *Composites Part B: Engineering*, 2024, vol. 274, art. ID 111281. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111281>
 26. Mao, C., Ren, X., Ji, X., Xu, L., et. al., High-temperature oxidation resistance of spent MoSi_2 modified $\text{ZrB}_2\text{-SiC-MoSi}_2$ coatings prepared by spark plasma sintering, *Ceram. Int.*, 2023, vol. 49, no. 20, p. 32913. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.265>
 27. Ji, X., Wu, B., Zhang, Y., Wang, P., et. al., Enhanced oxygen blocking properties of $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ coating by $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$ synergistic reinforcement, *Surf. Coat. Technol.*, 2024, vol. 476, art. ID 130208. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130208>
 28. Ji, X., Chen, Y., Yao, L., Zhang, Y., et. al., Enhanced oxidation resistance of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ coating through $\text{MoSi}_2\text{-TaSi}_2$ double-silicide alloying modifying, *Corr. Sci.*, 2024, vol. 233, art. ID 112070. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112070>
 29. Kiryukhantsev-Korneev, F.V., Possibilities of glow discharge optical emission spectroscopy in the investigation of coatings, *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, 2014, vol. 55, p. 494. <https://doi.org/10.3103/S1067821214050137>
 30. Beake, B.D., The influence of the H/E ratio on wear resistance of coating systems – Insights from small-scale testing, *Surf. Coat. Technol.*, 2022, vol. 442, art. ID 128272. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128272>
 31. Leyland, A. and Matthews, A., On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior, *Wearing*, 2000, vol. 246, p. 1. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9)
 32. Ramachandran, K., Jayakody, Y.C. and Jayaseelan, D.D., Oxidation behaviour and its effect on fracture toughness of Niobium metal, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2023, vol. 110, art. ID 106033. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2022.106033>
 33. Haggerty, R.P., Sarin, P., Apostolov, Z.D., Driemeyer, P.E., et. al., Thermal expansion of HfO_2 and ZrO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 97, p. 2213. <https://doi.org/10.1111/jace.12975>
 34. Reka, A.A., Pavlovski, B., Anovski, T., Bogoevski, S., et. al., Phase transformations of amorphous SiO_2 in diatomite at temperature range of 1000–1200°C, *Geologica Macedonica*, 2015, vol. 29, 1, p. 87.

Summary

Coatings in the Zr-Mo-Si-B and Hf-Mo-Si-B systems were obtained by spark plasma sintering (SPS) using heterophase powders $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ and $\text{HfSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-HfB}_2$, manufactured by the self-propagating high-temperature synthesis method. The Zr-Mo-Si-B and Hf-Mo-Si-B coatings were characterized by a thickness of 1.3–1.4 μm , had a dense structure and contained phases in wt. %: 61 o- ZrSi_2 , 15 h- ZrB_2 , 15 t- MoSi_2 , 8 m- ZrO_2 , 1 c- ZrB and 53 o- HfSi_2 , 14 h- HfB_2 , 19 t- MoSi_2 , 9 m- HfO_2 , 5 c- HfB , respectively. The coating hardness was 15–16 GPa, the elastic modulus was 265–268 GPa, and the elastic recovery was 38–39%. The Hf-Mo-Si-B coating was characterized by the minimum values of: a) reduced wear of $4.2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ under sliding friction conditions, b) crater volume of $5 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$ under impact-dynamic tests, and c) oxidation rate of $< 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ at 1200 °C. SPS coatings are superior to niobium substrates in wear resistance by ~ 25 times and oxidation resistance by several orders of magnitude.

Keywords: spark plasma sintering, coatings, $\text{ZrSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-MoSi}_2$, $\text{HfSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoSi}_2$, mechanical and tribological characteristics, oxidation resistance