

PACS numbers: 52.80.Mg, 62.20.Qp, 68.35.Fx, 68.55.-a, 81.05.Je, 81.15.-z, 81.40.Pq

Одержання покриттів MoSi_2 , ZrB_2 – SiC з плазми вакуумно-дугового розряду

С. Ю. Тесля*, М. А. Тесля*, П. І. Лобода*, В. М. Надтока**,
І. О. Гусарова**, В. С. Краєва**, Д. С. Леонов***, Ю. І. Богомол*

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Берестейський, 37,
03056 Київ, Україна

**ДП «Конструкторське бюро «Південне» ім. М. К. Янгеля»,
вул. Криворізька, 3,
49008 Дніпро, Україна

***Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна¹

У роботі досліджено можливість одержання жаростійких покриттів MoSi_2 та ZrB_2 – 10SiC на ніобійових підкладках методом вакуумно-дугового осадження з використанням катод, виготовлених методом іскроплазмового спікання. Проведено рентгенофазову аналізу, дослідження мікроструктури, локального хемічного складу, адгезійної міцності, мікротвердості та трибологічних властивостей одержаних покриттів. Вста-

Corresponding authors: Serhii Yuriyovych Teslia
E-mail: teslia.serhii@lil.kpi.ua

*National Technical University of Ukraine ‘Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute’,
37, Prosp. Beresteyskiy, UA-03056 Kyiv, Ukraine

**State Enterprise ‘M. K. Yangel ‘Design Office ‘Pivdenne’’,
3, Kryvorizka Str., UA-49008 Dnipro, Ukraine

***Technical Centre N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovs’ka, Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine

Citation: S. Yu. Teslia, M. A. Teslia, P. I. Loboda, V. M. Nadтока, I. O. Husarova, V. S. Kraieva, D. S. Leonov, and Yu. I. Bogomol, Fabrication of MoSi_2 , ZrB_2 – SiC Coatings from Vacuum-Arc Discharge Plasma, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **48**, No. 6: 611–626 (2026), DOI: [10.15407/mfint.48.06.0611](https://doi.org/10.15407/mfint.48.06.0611)

© Publisher PH ‘Akademperiodyka’ of the NAS of Ukraine, 2026. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

новлено, що під час осадження покриття MoSi_2 відбувається активна дифузійна взаємодія між Силіцієм і ніобійовою підкладкою з утворенням перехідного шару Nb_5Si_3 , який сприяє підвищенню адгезійної міцності покриття до 38–52 МПа. Для покриттів ZrB_2 –10SiC підтверджено наявність фаз ZrB_2 , SiC і твердого розчину на основі ZrB_2 , а також формування щільної й однорідної структури з мікротвердістю у 1800–2400 HV_1 . Результати трибологічних випробувань показали, що покриття ZrB_2 –10SiC характеризується у 2–2,5 рази вищою зносостійкістю порівняно з покриттям MoSi_2 . Встановлено, що покриття MoSi_2 дифузійного шару, як і покриття ZrB_2 –10SiC, демонструють вищу твердість і зносостійкість. Одержані результати підтверджують перспективність використання вакуумно-дугових покриттів MoSi_2 та ZrB_2 –10SiC для захисту неохолоджуваних високотемпературних елементів аерокосмічної техніки.

Ключові слова: вакуумно-дугове осадження, MoSi_2 , ZrB_2 –10SiC, ніобійова підкладка, жаростійкі покриття, мікроструктура, адгезійна міцність, зносостійкість.

During operation, it is possible to press hot MoSi_2 and ZrB_2 –10SiC coatings on niobium substrates by means of the method of vacuum-arc deposition with permanent cathodes made by means of the method of spark-plasma cooling. An x-ray phase analysis, a study of the microstructures, local chemical composition, adhesive strength, microhardness, and tribological forces of the obtained coatings is carried out. As established, during the placement of the MoSi_2 coating, an active diffusion interaction between the silicon and the niobium substrate with occurrence of the insulated Nb_5Si_3 transition layer that increases the adhesive strength of the coating to 38–52 MPa. For ZrB_2 –10SiC coatings, it is confirmed the presence of ZrB_2 , SiC phases and a hard coating based on ZrB_2 , as well as the formation of a smooth and homogeneous structure with a microhardness of 1800–2400 HV_1 . The results of tribological tests show that the ZrB_2 –10SiC coating is 2–2.5 times more durable than the MoSi_2 coating. As established, the coating of the MoSi_2 diffusion layer, as well as the same of the coating of ZrB_2 –10SiC, demonstrates hardness and wear resistance. The obtained results confirm the perspective of using vacuum-arc MoSi_2 and ZrB_2 –10SiC coatings for storage of uncooled high-temperature elements in aerodynamic technology.

Key words: vacuum-arc deposition, MoSi_2 , ZrB_2 –10SiC, niobium substrate, heat-resistant coatings, microstructure, adhesive strength, wear resistance.

(Отримано 5 травня 2026 р.; остаточн. варіант — 13 травня 2026 р.)

1. ВСТУП

Подальше освоєння космосу вимагає створення високоефективних рідинних ракетних двигунів (РРД) із максимальним питомим імпульсом тяги. Максимальна ефективність досягається із повним виключенням системи охолодження камери згоряння, де темпера-

тури сягають понад 3000 К [1]. Ніобійові стопи є одними з небагатьох перспективних матеріалів для таких умов завдяки малій питомій вазі та високій температурі топлення. Ї у вакуумі чи інертній атмосфері вони зберігають міцність, та на повітрі за температур вище 800–1000°C швидко окиснюються з утворенням крихкого шару. Тому для забезпечення роботи деталей з ніобію за температур у 1800–1900°C критично потрібне використання жаростійких покриттів [2]. Серед широкого спектра тяжкотопких сполук (боридів, карбідів, нітридів) найліпшим кандидатом для захисту ніобійових стопів визнано дисиліцид Молібдену (MoSi_2) та матеріали на основі дибориду Цирконію (ZrB_2). Ці матеріали мають коефіцієнт лінійного термічного розширення, що практично збігається з показниками ніобію та забезпечує сприятливий механізм високотемпературного окиснення [3]. Корозійну стійкість MoSi_2 зумовлено формуванням на поверхні суцільної самовідновлюваної склоподібної плівки діоксиду Силіцію (SiO_2), яка стає бар'єром для кисню. За температур вище 1500°C ця плівка здатна ефективно заліковувати мікротріщини. Працездатність покриттів істотно залежить від їхніх структури та складу [4–9]. Дослідження показують, що легування молібден-силіційових покриттів Паладієм значно підвищує їхню жаростійкість за температури у 1800°C [10]. Процес деградації покриття за високих температур пов'язаний із тим, що дисиліцид Молібдену виступає джерелом Силіцію для утворення захисної плівки. З часом шар втрачає Силіцій і перетворюється на нижчі силіциди (наприклад, Mo_5Si_3), які мають слабші захисні властивості [8, 9]. Гранична теоретична температура працездатності MoSi_2 становить 1800°C, оскільки за вищих температур активізується випаровування монооксиду Силіцію, що руйнує цілісність захисту. Головним механізмом втрати жаростійкості є утворення мікротріщин, через які Оксиген просякає до основи металу [6].

Для формування силіцидних покриттів використовують кілька основних методів, кожен з яких має свої переваги та недоліки. Шлікерний метод вирізняється простотою, проте одержані покриття мають високу пористість, слабку адгезію й обмежені температурою експлуатації до 1400°C [11–13]. Дифузійний (хіміко-термічний) метод найбільш поширений для ніобійових стопів (наприклад, галогенідно-активоване силіціювання) та забезпечує формування шарів з високим вмістом тяжкотопких фаз, але має проблему відтворюваності якості покриття через нерівноважні процеси [5, 6]. Механічні та газотермічні методи дають змогу одержувати покриття різної товщини без значного впливу на підкладинку, але вимагають складного обладнання та не завжди гарантують оптимальну структуру [14, 15]. Вакуумно-плазмові методи (магнетронне розпорошення та вакуумно-дугове випаровування), як і інші методи, мають свої переваги та недоліки. Магнетронне розпорошення

дає якісні плівки, але формує стовпчасту структуру та має низьку швидкість осадження [16, 17]. Вакуумно-дугове випаровування натомість забезпечує надзвичайно високу адгезію та швидкість завдяки високому ступеню йонізації плазми (до 80–95%) [18]. Незважаючи на значні переваги вакуумно-дугової методи, її застосування для нанесення MoSi_2 ускладняється надзвичайною крихкістю цього матеріалу. Висока концентрація теплової потужності на катоді призводить до її розтріскування [19]. Використання іскроплазмового спікання для формування катод з оптимізованими механічними властивостями [20] може забезпечити можливість успішної реалізації вакуумно-дугової методи для нанесення силіцидних покриттів.

Для зменшення термічних напружень у катоді під час її вакуумно-дугового випаровування необхідно використовувати методи керування переміщенням катодними плямами дугового розряду (наприклад, з допомогою магнетного поля аروحної конфігурації [21]), що забезпечить рівномірний нагрів поверхні катоди. Крім того, доцільно проводити процес нанесення покриття в імпульсному режимі, що дає можливість більш інтенсивного відведення теплового потоку з поверхні катоди в її об'єм.

Покриття на основі дисиліциду Молибдену (MoSi_2) є найперспективнішим варіантом для захисту камер згоряння з ніобійових стовпів за екстремальних температур (1200–1700°C) завдяки сумісності теплового розширення та механізму утворення захисної плівки. Найбільший потенціал для масового і якісного впровадження має технологія вакуумно-дугового нанесення. Вдосконалення методів одержання катод високої щільності та стабілізації дугового розряду дасть змогу значно підвищити ресурс роботи неоохолоджуваних ракетних двигунів нового покоління.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Одержання катод для вакуумно-дугового напорошення покриттів здійснювали методом іскро-плазмового спікання (SPS) порошків MoSi_2 (середній розмір частинок — 5 мкм, виробник — Sigma-Aldrich) та суміші порошків ZrB_2 –10SiC (середній розмір частинок — 2 мкм, виробник — Stark). Консолідацію порошків MoSi_2 та ZrB_2 –10SiC проводили за температур у 1600°C та 1850°C відповідно. Тиск пресування у 50 МПа прикладали з початку процесу нагрівання. Швидкість нагрівання становила 100°C/хв.; спікання здійснювали в середовищі аргону. У результаті спікання було одержано витратні катоди діаметром у 30 мм і висотою у 20 мм.

Одержані катоди використовували для нанесення покриттів вакуумно-дуговою методом. Після спікання катоди мають циліндричну форму; перехід між боковою та торцевими поверхнями відбува-

ється під прямим кутом з утворенням гострої грані. Щоб запобігти руйнуванню катода внаслідок переміщення катодних плям дугового розряду по гострій грані між боковою й торцевою поверхнями катода, її гостру грань шліфували до радіуса закруглення у 3–5 мм.

Для зменшення градієнту температури в катодах використано імпульсний режим осадження: 5 секунд осадження–9 секунд пауза. За час паузи відбувається пониження температури катода.

Під час нанесення покриттів відбувався нагрів катода до температур більше 1200°C і зразків до температур у 700–800°C. Покриття наносили на підкладинки з ніобію у вигляді дисків діаметром у 40 мм і товщиною у 5 мм. Перед нанесенням покриття поверхню було попередньо очищено в жеврійному розряді в атмосфері аргону з подальшим очищенням потоком йонів матеріалу катода за подачі на зразки напруги у 1000 В. Осадження проводили до товщини покриття у 50–60 мкм. Режими осадження покриттів наведено в табл. 1.

Мікроструктуру й елементний склад одержаних покриттів досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії за допомогою Thermo Scientific Axia ChemiSEM, оснащеного енергодисперсійним детектором TrueSight X. Фазовий склад покриттів аналізували методом рентгенівської дифракції з використанням дифрактометра Rigaku Ultima IV у CuK_α-випромінненні ($\lambda = 0,15406$ нм). Зйомку дифрактограм проводили в діапазоні кутів $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ з кроком у $0,02^\circ$ і швидкістю сканування у $2^\circ/\text{хв}$. Оцінку адгезійної міцності покриттів проводили клейовою метою із використанням епоксидної смоли. Для цього до поверхні покриття приклеювали крицевий контрзразок циліндричної форми за допомогою двокомпонентної епоксидної композиції. Після полімеризації клею зразки витримували за кімнатної температури впродовж 24 годин. Подальше випробування здійснювали на універсальній розривній машині У05-4 шляхом прикладання осьового навантаження до моменту відриву покриття або руйнування клейового з'єднання. Значення адгезійної міцності визначали як відношення максимального навантаження до площі контакту. Мікротвердість покриттів визначали методом Віккерса за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 за

ТАБЛИЦЯ 1. Режими вакуумно-дугового осадження.

TABLE 1. Vacuum-arc deposition modes.

Матеріал катода	Тиск у камері, Торр	Час процесу, хв.		Струм дугового розряду, А	Напруга дугового розряду, В
		процесу осадження	загальний		
ZrB ₂ -10SiC	(7–9)·10 ⁻⁴ у газовому середовищі аргону	125	256	48–52	24–26
MoSi ₂		26	56	80–115	28–25

навантаження у 9,8 Н і витримки індентора впродовж 10 с. Для кожного зразка виконували не менше 10 мірянь із подальшим усередненням одержаних значень. Оцінку зносостійкості покриттів проводили за стандартною схемою тертя палець–диск на приладі МікронТрібо. Як контртіло використовували діамантовий індентор. Випробування здійснювали за навантаження у 5 Н та швидкості обертання диска у 150 об/хв. Після випробувань визначали втрату маси та розраховували питомий знос покриттів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено рентгенофазову аналізу покриттів MoSi_2 (рис. 1, а) і ZrB_2 –10SiC (рис. 1, б). На дифрактограмі покриття MoSi_2 спостерігаються інтенсивні піки фази MoSi_2 , що свідчить про збереження основної силіцидної фази після процесу осадження. Разом із цим на дифрактограмі фіксуються рефлекси фази Nb_5Si_3 , які відсутні у вихідному катодному матеріалі та формуються безпосередньо в процесі осадження покриття на ніобійову підкладку. Утворення Nb_5Si_3 можна пояснити активною взаємною дифузією Si та Nb в умовах високих температур поверхні зразків та активації їхньої поверхні в процесі йонного очищення потоком пришвидшених йонів. Силіцій характеризується значно вищою рухливістю у системі Nb–Si порівняно з Молибденом; тому саме Si дифундує до поверхневих шарів ніобію та реагує з підкладкою з утворенням проміжного дифузійного шару ніобійових силіцидів. Формування такого шару є характерним для систем Nb–Si і часто спостерігається за нанесення силіцидних покриттів на ніобійові стопи [22, 23].

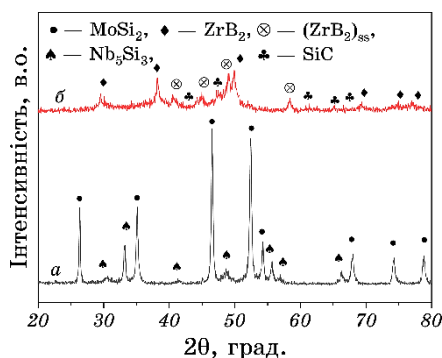


Рис. 1. Дифрактограма вакуумно-дугових покриттів: (а) MoSi_2 , (б) ZrB_2 –10SiC.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the vacuum-arc coatings: (а) MoSi_2 , (б) ZrB_2 –10SiC.

Поява Nb_5Si_3 є позитивним чинником для експлуатаційних характеристик покриття, оскільки дана фаза виконує роль перехідного дифузійного шару між підкладкою та зовнішнім силіцидним покриттям. Це сприяє підвищенню адгезійної міцності, зменшенню різниці коефіцієнтів термічного розширення та поліпшенню жаростійкості системи загалом. Крім того, Nb_5Si_3 характеризується високою термічною стабільністю та стійкістю щодо високотемпературного окиснення. Аналогічне формування багатшарових структур типу $\text{MoSi}_2/\text{NbSi}_2/\text{Nb}_5\text{Si}_3$ на ніобійових стопах описано в ряді робіт, що стосуються жаростійких покриттів для ракетних та авіаційних застосувань [24].

Для покриття, одержаного з катоди ZrB_2 -10SiC (рис. 1, б), на дифрактограмі виявлено піки фаз ZrB_2 та SiC, що підтверджує перенесення основних компонентів катодного матеріалу до складу покриття. Водночас присутність рефлексів, позначених як $(\text{ZrB}_2)_{ss}$, свідчить про формування твердого розчину на основі дибориду Цирконію. Ймовірно, утворення даного твердого розчину відбувається ще на стадії іскро-плазмового спікання катоди, коли за високої температури й інтенсивної дифузії частина атомів Si та C може розчинятися у кристалічній ґратниці ZrB_2 або формувати дефектну боридну структуру [25, 26].

Також не виключено, що додаткове легування боридної фази відбувається вже під час вакуумно-дугового випаровування внаслідок нерівноважного характеру конденсації покриття. Для вакуумно-дугових процесів характерним є формування метастабільних фаз і пересичених твердих розчинів через надвисокі швидкості охолодження конденсованого матеріалу. Це може приводити до зміщення та розширення дифракційних максимумів фази ZrB_2 , що і спостерігається на представленій дифрактограмі. Наявність фази SiC у складі покриття є важливою з точки зору експлуатаційних властивостей, оскільки карбід Силіцію забезпечує підвищення твердості та жаростійкості покриття. Крім того, SiC може виступати джерелом Силіцію для формування захисних оксидних плівок SiO_2 впродовж високотемпературного окиснення. ZrB_2 , у свою чергу, є ультрависокотемпературною керамікою (UHTC) з високою температурою топлення, значною твердістю та хорошою теплопровідністю, що робить такі покриття перспективними для захисту неохолоджуваних елементів аерокосмічної техніки. Слід також відзначити, що дифрактограма покриття ZrB_2 -10SiC характеризується ширшими та менш інтенсивними піками порівняно з MoSi_2 -покриттям. Це може свідчити про менший розмір кристалітів, підвищений рівень структурних дефектів і часткову аморфізацію структури внаслідок високошвидкісної конденсації матеріалу під час вакуумно-дугового осадження. Подібні особливості структури характерні для багатокомпонентних боридно-карбідних покриттів, одержаних фізични-

ми методами осадження з парової фази. Одержані результати фазової аналізи підтверджують, що в процесі вакуумно-дугового осадження відбувається не лише перенесення матеріалу катоди, а й активна хемічна взаємодія між компонентами покриття та ніобійовою підкладкою з формуванням дифузійних і перехідних фаз. Це є важливим чинником формування адгезії, мікроструктури й експлуатаційних властивостей жаростійких покриттів.

На рисунку 2 наведено мікроструктуру поперечних перерізів покриттів MoSi_2 (а-в) та $\text{ZrB}_2\text{-10SiC}$ (з-є), одержаних методом вакуумно-дугового осадження на підкладках з ніобію. Аналіза мікроструктури показала формування суцільних покриттів із чітко вираженою межею поділу між покриттям і підкладкою, однак характер будови та морфологія шарів істотно відрізняються залежно від складу катоди. Для покриття MoSi_2 (рис. 2, а-в) характерною є неоднорідна дисперсна структура з розвиненою дрібнозернистою морфологією верхнього шару. Товщина покриття становить приблизно 120–150 мкм. У приповерхневій області спостерігається значна кількість дрібних округлих структурних елементів, що може бути пов'язане з особливостями конденсації крапельної фази під час вакуумно-дугового осадження.

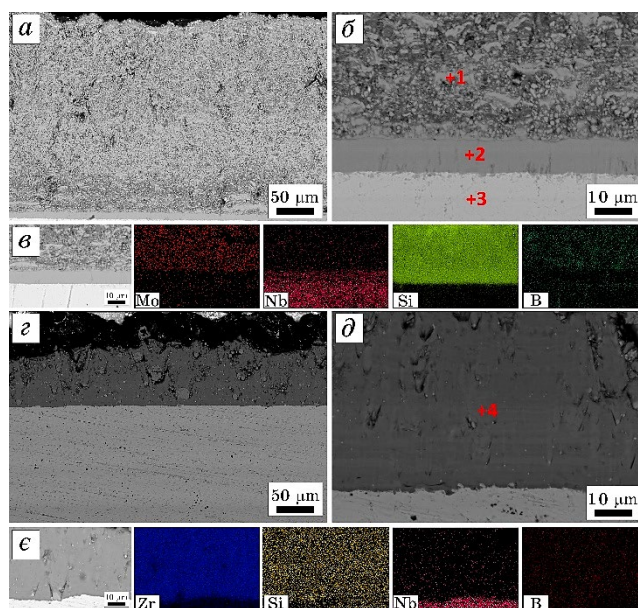


Рис. 2. Поперечний переріз покриттів MoSi_2 (а-б) та $\text{ZrB}_2\text{-10SiC}$ (з-д) з відповідним картування хемічних елементів (е) та (е).

Fig. 2. Cross-sectional microstructures of the MoSi_2 (а-б) and $\text{ZrB}_2\text{-10SiC}$ (з-д) coatings with the corresponding elemental maps (е) and (е).

Для дугових PVD-процесів характерним є перенесення частини матеріалу у вигляді мікрокрапель, які після кристалізації формують характерний глобулярний рельєф покриття. Особливий інтерес становить наявність проміжного шару між покриттям і ніобійовою підкладкою (рис. 2, б, табл. 2, точка +2). Згідно з результатами EDS-аналізи (табл. 2), дана область містить 63,4 мас.% Nb та 36,4 мас.% Si за практично повної відсутності Молібдену. Такий склад добре узгоджується з формуванням силіцидного дифузійного шару в системі Nb-Si. З урахуванням результатів рентгенофазової аналізи можна припустити, що дана область відповідає фазі Nb₅Si₃ або суміші силіцидів Ніобію. Формування подібного дифузійного шару пояснюється високою рухливістю Силіцію під час осадження.

Силіцій має значно вищий коефіцієнт дифузії у ніобії порівняно з Молібденом, унаслідок чого Si активно просякає у поверхневі шари підкладки ще на ранніх стадіях формування покриття. Це приводить до реакційної дифузії й утворення перехідного шару силіцидів Ніобію, який забезпечує поступову зміну хемічного складу між покриттям і підкладкою. Аналогічні дифузійні прошарки Nb₅Si₃ за нанесення MoSi₂-покриттів на ніобійові стопи описано в роботах, присвячених жаростійким захисним системам для високотемпературних застосувань. У верхньому шарі покриття (точка +1) виявлено 65,2 мас.% Si та 34,8 мас.% Mo, що є близьким до складу силіцидної фази MoSi₂ з урахуванням можливої похибки локальної EDS-аналізи та неоднорідності структури. Водночас практична відсутність Nb у цій області свідчить про локалізацію дифузійної взаємодії переважно у приінтерфейсній зоні. Поблизу межі підкладки (точка +3) фіксується майже чистий ніобій (98,7 мас.% Nb), що вказує на обмежену глибину дифузійного просякнення Силіцію та формування відносно тонкого реакційного шару. Це є позитивним чинником, оскільки надмірне зростання товщини крихких силіцидних фаз може призводити до пониження тріщиностійкості системи.

Покриття ZrB₂-10SiC (рис. 2, з, є) характеризується більш щільною й однорідною мікроструктурою порівняно з MoSi₂-покриттям. Товщина шару становить близько 80–120 мкм. У структурі спосте-

ТАБЛИЦЯ 2. Енергодисперсійна аналіза в точках.

TABLE 2. Energy-dispersion analysis at points.

Точка	Вміст елементів, мас. %				
	Si	Zr	B	Mo	Nb
+1	65,2	—	—	34,8	—
+2	36,4	—	—	0,2	63,4
+3	0,6	—	—	0,7	98,7
+4	8,2	72,6	19,2	—	—

рігається значно менша кількість пор і макродефектів, а межа між покриттям і підкладкою є чіткою та рівномірною. Водночас у приповерхневій області присутні окремі дефекти крапельної фази, типові для вакуумно-дугового осадження боридних матеріалів. EDS-аналіза області +4 показала вміст 72,6 мас.% Zr, 19,2 мас.% В та 8,2 мас.% Si. Такий склад добре узгоджується зі структурою покриття на основі ZrB_2 з додаванням Si-вмісної фази. Наявність Si-ліцію у покритті підтверджує перенесення компонентів SiC-кераміки з катоди до складу конденсату. Водночас вміст Бору є нижчим за теоретичний для стехіометричного ZrB_2 , що може бути пов'язане з низькою чутливістю EDS-аналізи до легких елементів, зокрема Бору, а також можливим формуванням дефектної боридної структури чи то твердого розчину $(ZrB_2)_{ss}$. Щільна мікроструктура ZrB_2 -10SiC-покриття може бути зумовленою високою температурою топлення та малою дифузійною рухливістю боридної фази, що стримує інтенсивне масоперенесення та формування реакційних прошарків із підкладкою. Крім того, присутність SiC сприяє додатковому ущільненню структури та зниженню пористості покриття. Подібні структурні особливості характерні для боридно-карбідних покриттів системи ZrB_2 -10SiC, одержаних PVD-методами для високотемпературного захисту ультрависокотемпературних матеріалів. Таким чином, результати мікроструктурної та локальної хемічної аналізи підтверджують, що покриття $MoSi_2$ характеризується активною дифузійною взаємодією з ніобійовою підкладкою та формуванням силіцидного перехідного шару, тоді як покриття ZrB_2 -10SiC формує більш стабільну та щільну боридно-карбідну структуру з мінімальною реакційною взаємодією з основою.

В таблиці 3 наведено дані щодо механічних властивостей одержаних покриттів. Одержані результати показали істотну відмінність між механічними властивостями покриттів на основі $MoSi_2$ та ZrB_2 -10SiC. Покриття $MoSi_2$ характеризувалося вищою адгезійною

ТАБЛИЦЯ 3. Результати механічних випробувань покриттів $MoSi_2$ та ZrB_2 -10SiC.

TABLE 3. Results of mechanical tests of $MoSi_2$ and ZrB_2 -10SiC coatings.

Покриття	Адгезійна міцність, МПа	Мікротвердість HV1	Характер руйнування
$MoSi_2$	38–52	850–1100	переважно когезійне руйнування в області дифузійного шару
ZrB_2 -10SiC	35–48	1800–2400	частково адгезійне руйнування по межі покриття-підкладка

міцністю порівняно з боридним покриттям, що пов'язане, насамперед, із формуванням перехідного дифузійного шару Nb-Si на межі з ніобійовою підкладкою.

Як було встановлено за результатами рентгенофазової та локальної EDS-аналізи, під час осадження MoSi_2 -покриття відбувається активна дифузія Силіцію у поверхневі шари ніобію з утворенням силіцидів типу Nb_5Si_3 . Формування такого градієнтного шару забезпечує плавний перехід хемічного складу та коефіцієнтів термічного розширення між покриттям і підкладкою. У результаті зменшується рівень внутрішніх напружень і підвищується ефективність механічного зчеплення покриття з основою. Крім того, силіцидні фази мають відносно добру сполучність із ніобієм унаслідок подібної природи міжатомового зв'язку та високої температурної стабільності системи Nb-Si-Mo . Саме тому руйнування під час адгезійних випробувань у багатьох випадках мало когезійний характер, тобто перебігало всередині самого покриття або дифузійного шару, а не безпосередньо по межі поділу. Подібна поведінка характерна для реакційно-дифузійних жаростійких покриттів на основі силіцидів Молибдену. Водночас покриття ZrB_2 - 10SiC продемонструвало значно вищу мікротвердість, що пояснюється природою боридної кераміки. Фаза ZrB_2 належить до ультрависокотемпературних керамік (УНТК) та характеризується високою щільністю ковалентного зв'язку, значною жорсткістю кристалічної ґратниці та високим опором пластичній деформації. Додаткове зміцнення структури забезпечується присутністю фази SiC і можливим формуванням твердого розчину $(\text{ZrB}_2)_{\text{ss}}$. Разом із тим надвисока твердість боридного покриття супроводжується підвищеною крихкістю та більш високим рівнем залишкових напружень, характерних для PVD-покриттів на основі тяжкотопких боридів.

На відміну від MoSi_2 -системи, у покритті ZrB_2 - 10SiC не спостерігається виражений дифузійний перехідний шар між покриттям і ніобійовою підкладкою. Унаслідок цього межа поділу залишається більш різкою, що погіршує релаксацію напружень і сприяє локальному відшаруванню під навантаженням. Додатковим чинником пониження адгезійної міцності ZrB_2 - 10SiC -покриття може бути істотна різниця коефіцієнтів термічного розширення між боридною керамікою та ніобійовою основою. Під час охолодження після осадження це приводить до формування значних термічних напружень у приінтерфейсній області. У поєднанні з високою крихкістю боридної фази це сприяє зародженню мікротріщин і частковому адгезійному руйнуванню по межі покриття-підкладка. Таким чином, покриття MoSi_2 забезпечує ліпшу адгезійну сполучність із ніобійовою підкладкою завдяки реакційній дифузії та формуванню перехідного силіцидного шару, тоді як покриття ZrB_2 - 10SiC характеризується значно вищою твердістю та потенційно ліпшою

зносостійкістю, однак поступається за рівнем адгезійної міцності через високу крихкість і відсутність розвиненої дифузійної взаємодії з основою.

Результати трибологічних випробувань покриттів MoSi_2 та $\text{ZrB}_2\text{-10SiC}$ наведено на рис. 3 й 4. Аналіза залежності швидкості зношування від шляху тертя показала, що обидва типи покриттів характеризуються поступовим пониженням інтенсивності зношування зі збільшенням дистанції випробувань. Водночас покриття $\text{ZrB}_2\text{-10SiC}$ демонструє істотно вищу зносостійкість упродовж усього циклу випробувань порівняно з покриттям MoSi_2 . Для покриття MoSi_2 (рис. 3, а) на початковому етапі випробувань спостерігається

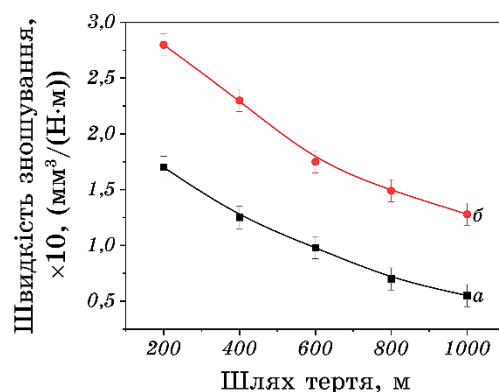


Рис. 3. Швидкість зношування покриттів $\text{ZrB}_2\text{-10SiC}$ (а) та MoSi_2 (б).

Fig. 3. Wear rates of the $\text{ZrB}_2\text{-10SiC}$ (a) and MoSi_2 (b) coatings.

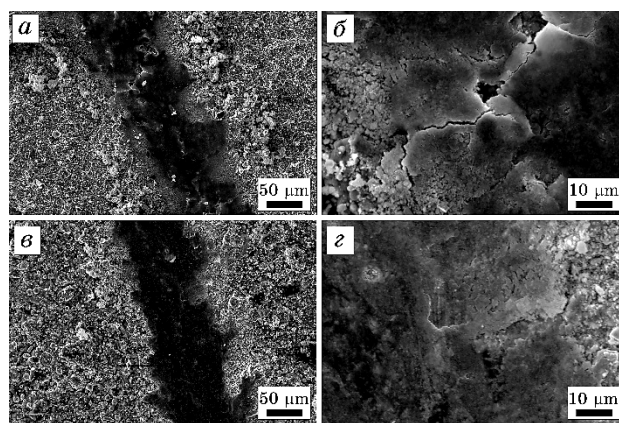


Рис. 4. Треки зношування покриттів MoSi_2 (а-б) та $\text{ZrB}_2\text{-10SiC}$ (в-г).

Fig. 4. Wear tracks of the MoSi_2 (a, b) and $\text{ZrB}_2\text{-10SiC}$ (c, d) coatings.

найбільша швидкість зношування, яка для шляху тертя у 200 м становить близько $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Надалі інтенсивність зношування поступово зменшується та для 1000 м досягає приблизно $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Подібна поведінка може бути пов'язана з поступовим формуванням вторинного трибологічного шару в зоні контакту, який частково стабілізує процес тертя та знижує швидкість руйнування поверхні. Разом із тим абсолютні значення швидкості зношування для MoSi_2 -покриття залишаються вищими порівняно з ZrB_2 -10SiC. Це пояснюється відносно нижчою твердістю силіцидної фази та більшою схильністю до крихкого локального руйнування під дією концентрованих контактних навантажень.

Крім того, наявність дрібнодисперсної та частково глобулярної структури, характерної для вакуумно-дугових силіцидних покриттів, може сприяти локальному викришуванню поверхневих ділянок у процесі тертя. СЕМ-аналіза треку зношування покриття MoSi_2 (рис. 4, а, б) підтверджує реалізацію переважно абразивного механізму руйнування. На поверхні спостерігаються поздовжні борозни, утворені внаслідок дії діамантового індентора, а також ділянки локального викришування матеріалу. Наявність фрагментованих частинок зносу свідчить про крихке руйнування окремих структурних елементів покриття. У деяких областях також помітні ознаки деламінації поверхневого шару, що може бути пов'язане з накопиченням контактних напружень у приповерхневій зоні. Для покриття ZrB_2 -10SiC (рис. 3, б) швидкість зношування є помітно нижчою вже на початковій стадії випробувань і становить близько $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ для шляху тертя у 200 м. З подальшим збільшенням дистанції тертя спостерігається стабільне пониження швидкості зношування до рівня близько $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ для 1000 м. Таким чином, зносостійкість боридного покриття приблизно у 2–2,5 рази перевищує аналогічний показник для MoSi_2 -покриття.

Підвищену зносостійкість ZrB_2 -10SiC зумовлено комплексом чинників. Насамперед, це — значно вища твердість покриття, зумовлена присутністю ультрависокотемпературної боридної фази ZrB_2 та карбіду Силіцію. Висока твердість зменшує глибину втілення контртіла та пригнічує розвиток пластичної деформації в зоні контакту. Крім того, щільніша та більш однорідна мікроструктура покриття знижує ймовірність локального викришування та зародження тріщин під час циклічного навантаження. Аналіза треку зношування ZrB_2 -10SiC (рис. 4, в–г) показує, що поверхня характеризується меншою глибиною борозен і нижчим рівнем руйнування порівняно з MoSi_2 -покриттям. На поверхні присутні окремі ділянки темних трибооксидних плівок, які можуть формуватись у процесі тертя внаслідок локального нагріву контактної зони. Формування таких вторинних структур здатне додатково знижувати коефіцієнт тертя та стабілізувати процес зношування.

Для $\text{ZrB}_2\text{--}10\text{SiC}$ -покриття основним механізмом руйнування також є абразивне зношування, однак його інтенсивність є значно меншою. Водночас ознаки масштабного викришування або глибокої деламінації практично відсутні, що свідчить про вищу структурну стабільність покриття під дією контактних навантажень. Пониження швидкості зношування зі збільшенням шляху тертя для обох типів покриттів може бути пов'язане з поступовим згладжуванням поверхневих нерівностей і стабілізацією контактної області. Крім того, у процесі тертя можливе формування компактованого шару продуктів зносу, який частково виконує функцію твердого мастила та понижує інтенсивність подальшого руйнування поверхні. Таким чином, результати трибологічних досліджень показали, що покриття $\text{ZrB}_2\text{--}10\text{SiC}$ характеризується значно вищою зносостійкістю порівняно з MoSi_2 , що зумовлено його більшою твердістю, щільнішою мікроструктурою та підвищеною стабільністю боридно-карбідної фази в умовах абразивного навантаження.

4. ВИСНОВКИ

1. Методом іскро-плазмового спікання було одержано катоди MoSi_2 та $\text{ZrB}_2\text{--}10\text{SiC}$, придатні для подальшого вакуумно-дугового осадження жаростійких покриттів на ніобійові підкладинки.
2. Встановлено, що в процесі осадження покриття MoSi_2 відбувається активна дифузійна взаємодія між Силіцієм і ніобійовою підкладинкою з утворенням перехідного шару Nb_5Si_3 . Формування дифузійного шару забезпечує поліпшення адгезійної міцності та гратієнтний перехід властивостей між покриттям і основою.
3. Для покриття $\text{ZrB}_2\text{--}10\text{SiC}$ підтверджено формування фаз ZrB_2 , SiC та твердого розчину $(\text{ZrB}_2)_{\text{ss}}$. Утворення твердого розчину пов'язане з процесами високотемпературної дифузії під час SPS-консолідації катоди та нерівноважною конденсацією під час вакуумно-дугового осадження.
4. Мікроструктурна аналіза показала, що покриття MoSi_2 характеризується більш розвинутою глобулярною структурою та наявністю дифузійного прошарку, тоді як покриття $\text{ZrB}_2\text{--}10\text{SiC}$ має щільнішу й одноріднішу структуру з меншою кількістю дефектів.
5. Покриття MoSi_2 продемонструвало вищу адгезійну міцність (38–52 МПа), що зумовлено формуванням силіцидного перехідного шару Nb_5Si_3 . Водночас покриття $\text{ZrB}_2\text{--}10\text{SiC}$ характеризувалося значно вищою мікротвердістю (1800–2400 HV_1) завдяки присутності ультрависокотемпературних боридних і карбідних фаз.
6. Результати трибологічних випробувань показали, що покриття $\text{ZrB}_2\text{--}10\text{SiC}$ має у 2–2,5 рази нижчу швидкість зношування порівняно з MoSi_2 -покриттям. Основним механізмом руйнування для обох систем є абразивне зношування, однак боридно-карбідне пок-

риття характеризується вищою структурною стабільністю та меншою схильністю до викришування.

7. Одержані результати підтверджують перспективність використання вакуумно-дугових покриттів MoSi_2 і ZrB_2 - 10SiC для захисту неохолоджуваних високотемпературних елементів аерокосмічної техніки, зокрема деталей на основі ніобію, що працюють в умовах інтенсивного термомеханічного та трибологічного навантаження.

ПОДЯКА

Роботу було виконано за підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2025.06/0079, договір № 213.06/0079 від 02.03.2026 р.).

ВНЕСОК АВТОРІВ

Тесля С.Ю. — концептуалізація дослідження, розроблення методології, проведення досліджень, аналіза й інтерпретація результатів, підготовка початкового варіанту рукопису, візуалізація даних; Тесля М.А. — проведення досліджень, обробка та систематизація даних, валідація результатів, підготовка початкового варіанту рукопису, редагування та доопрацювання тексту; Леонов Д.С. — підготовка статті, редагування рукопису; Лобода П.І. — розроблення концепції роботи, удосконалення методології, рецензування та редагування рукопису; Надтока В.М. — участь в експериментальних дослідженнях, перевірка та валідація одержаних результатів; Гусарова І.О. — дослідження структури та фазового складу матеріалів, аналіза й інтерпретація результатів; Краєва В.С. — оброблення експериментальних даних, підготовка графічних матеріалів, валідація результатів; Богомол Ю.І. — проведення досліджень, організація виконання роботи, наукове керівництво дослідженням.

Усі автори схвалили остаточну версію рукопису.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. R. Shine and S. Shri Nidhi, *Propulsion and Power Research*, **7**, Iss. 1: 1 (2018).
2. Tatsuo Tabaru, Jin-Hak Kim, Kazuhisa Shobu, Michiru Sakamoto, Hisatoshi Hirai, and Shuji Hanada, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **36**: 617 (2005).
3. Y. Lin, M.J. Kramer, A.J. Thon, and M.A. Kinc, *Metallurgical and Materials Transactions A.*, **36**: 601 (2005).
4. Xin Wang, Kaiyuan Xing, Qingyu Li, and Tao Yang, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **113**: 106189 (2023).
5. S. V. Litovchenko, V. M. Beresnev, A. A. Drobyshevskaya, and P. V. Turbin, *Fizicheskaya Inzheneriya Poverkhnosti* [Physical Surface Engineering], **10**,

- No. 2: 110 (2012) (in Russian).
6. S. D. Harchenko and S. I. Kovtun, *Teplofizika ta Teploenergetika* [Thermal Physics and Thermal Power Engineering], **43**, No. 3: 78 (2021) (in Ukrainian).
7. Weiwei Yang, Youcai Zhang, Shengyuan Lei, Qiufeng Mo, Kui Ling, Xiaoyu Lv, Xiaolian Zhao, and Weizhou Li, *Journal of Alloys and Compounds*, **887**, Iss. 20: 161365 (2021).
8. E. Szajna, G. Moskal, W. Stryczniewicz, A. Kozłowska, K. Leśniewska-Matys, A. Malinowska, A. Tomaszewska, A. Trzcionka-Szajna, M. Mikuśkiewicz, and K. Szymański, *Surface and Coatings Technology*, **473**: 129896 (2023).
9. Lu Zhu, Xiaohong Wang, Xuanru Ren, Ping Zhang, and Peizhong Feng, *Journal of European Ceramic Society*, **42**, Iss. 3: 921 (2022).
10. M. S. Cirilin, A. V. Kasatkin, G. M. Plavnik, and V. N. Vechkanov, *Poroshkovaya Metallurgiya* [Powder Metallurgy], **1**: 26 (1982) (in Russian).
11. Longfei Li, Xiping Guo, and Yanqiang Qiao, *Journal of Alloys and Compounds*, **938**: 168456 (2023).
12. A. I. Borisenko and S. V. Hashkovskiy, *Zashchita Izdeliy iz Niobievyykh Splavov ot Vysokotemperaturnoi Gazovoi Korrozii* [Protection of Niobium Alloy Products from High-Temperature Gas Corrosion] (Leningrad: Nauka: 1986) (in Russian).
13. Yu. Dziadykevych and L. Kytskai, *Visnyk Ternopil'skoho Derzhavnoho Tekhnichnoho Universytetu* [Bulletin of Ternopil State Technical University], **10**, No. 3: 45 (2005) (in Ukrainian).
14. V. A. Okovityj, F. I. Panteleenko, V. V. Okovityj, V. M. Astashinskij, *Nauka i Tekhnika* [Science and Technology], **20**, No. 5: 369 (2021) (in Russian).
15. Ashok Meghwal, Ameer Anupam, Murty B.S., Christopher C. Berndt, Ravi Sankar Kottada, and Andrew Siao Ming Ang, *Journal of Thermal Spray Technology*, **29**: 857 (2020).
16. D. V. Gorelov, A. I. Novosel'tsev, M. Cheshkov, A. M. Lavrenova, and A. I. Savickij, *Nanoindustriya* [Nanoindustry], **18**, No. 12: 161 (2025) (in Russian).
17. Arutun Ehasarian, *Pure and Applied Chemistry*, **82**, Iss. 6: 1247 (2010).
18. V. V. Vasil'ev, A. A. Luchaninov, E. N. Reshetnyak, and V. E. Strel'nitskiy, *FIP*, **13**, No. 2: 78 (2015) (in Ukrainian).
19. I. A. Ivanov, A. G. Slutskiy, V. A. Sheynert, A. I. Ivanov, and A. N. Belyi, *Lit'e i Metallurgiya* [Casting and Metallurgy], **2**: 68 (2021) (in Russian).
20. Farzin Arianpour, Farhad Golestanifard, Hamidreza Rezaie, Mehdi Mazaheri, Ali Celik, Ferhat Kara, and Gilbert Fantozzi, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **56**: 1 (2016).
21. D. V. Dukhopel'nikov, D. V. Kirillov, M. K. Marakhtanov, E. V. Vorob'ev, and V. S. Bulychyov, *Izvestiya Vuzov. Fizika* [Universities News. Physics], **62**, No. 11: 68 (2019) (in Russian).
22. Yulin Ge, Yaming Wang, Junchen Chen, Yongchun Zou, Lixin Guo, Jiahu Ouyang, Dechang Jia, and Yu Zhou, *J. of Alloys and Compounds*, **745**: 271 (2018).
23. JianHui Yan, Yi Wang, LongFei Liu, Yueming Wang, and Fang Chen, *Journal of Thermal Spray Technology*, **24**, No. 6: 1093 (2015).
24. Man Wang, Chao Li, Cheng-Bin Zheng, Hui Dong, Guan-Jun Yang, and Lin Chen, *Journal of the European Ceramic Society*, **46**, No. 2: 117791 (2026).
25. Shi C. Zhang, Greg E. Hilmas, and William G. Fahrenholtz, *Journal of the European Ceramic Society*, **31**, Iss. 5: 893 (2011).
26. Trevor G. Aguirre, Corson L. Cramer, Ercan Cakmak, Michael J. Lance, and

Richard A. Lowden, *Results in Materials*, **11**: 100217 (2021).