https//doi.org/10.33136/stmaXXXX.XX.XXX
УДК 621.454.2.038.74:621.793
ISSN 2617-5525 (Print)
ISSN 2617-5533 (Online)
Creative Commons Attribution 4.0

Канд. техн. наук В. М. Надтока, https://orcid.org/0000-0002-9653-5127,
д-р техн. наук І. О. Гусарова, https://orcid.org/0000-0002-2790-7564,
канд. ф.-м. наук В. С. Краєва, https://orcid.org/0000-0002-0099-4629

АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ НАНЕСЕННЯ ЖАРОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СИЛІЦИДІВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ В РКТ

Показано, що підвищити питомий імпульс тяги сучасних літальних апаратів можна, збільшивши робочі температури в камері згоряння за рахунок відмови від застосування завісного чи водяного охолодження. Наведено аналітичний огляд перспективних жаростійких покриттів на основі дисиліциду молібдену та силіцидів тугоплавких металів, які можуть бути використані для захисту неохолоджуваних камер згоряння рідинних ракетних двигунів з ніобієвих сплавів. Проаналізовано термодинамічні та кінетичні механізми високотемпературної газової корозії в діапазоні 1 200–1 700 °С, що зазвичай супроводжує утворення захисної склоподібної плівки SiO_2. Виявлено головні причини деградації та руйнування силіцидних шарів, які полягають у виникненні мікротріщин через значну різницю коефіцієнтів термічного розширення між плівкою SiO_2 і металевою основою, а також в інтенсивному випаровуванні кремнію у вигляді летких оксидів SiO за температур понад 1 800 °С. Показано, що параметри процесу руйнування покриття залежать від його складу та структури, які визначаються методом отримання покриття та умовами експлуатації. Тож створення нових технологій нанесення покриттів на основі $MoSi_2$, що працездатні протягом тривалого часу за температур 1 700–1 800 °С, є важливим і актуальним завданням. Оцінено переваги та недоліки класичних і сучасних методів нанесення захисних покриттів (шлікерних, дифузійних, плазмових і газотермічних). Обґрунтовано перспективність використання вакуумно-дугового методу осадження, що забезпечує значне покращення адгезії з основою завдяки високому ступеню іонізації плазмового потоку. Також проаналізовано ефективні способи подолання проблеми крихкості катодів із силіцидів тугоплавких металів шляхом використання арочних магнітних полів, багатокомпонентних порошкових мішеней і передових методів іскро-плазмового спікання. Доведено доцільність створення вакуумно-дугової технології отримання жаростійких покриттів на основі $MoSi_2$ для захисту камер згоряння з ніобієвих сплавів.

Ключові слова: ракетно-космічна техніка, камера згоряння, ніобієві сплави, жаростійкі покриття, дисиліцид молібдену, вакуумно-дугове осадження.

The article discusses that increasing the specific impulse of contemporary aerospace propulsion systems is feasible by raising combustion chamber operating temperatures via an excluded curtain or water cooling. The authors provide an analytical review of advanced heat-resistant coatings based on molybdenum disilicide ($MoSi_2$) and refractory metal silicides, which are considered promising candidates for protecting uncooled combustion chambers of liquid rocket engines manufactured from niobium alloys. The thermodynamic and kinetic mechanisms of high-temperature gas corrosion at temperatures of 1,200 to 1,700 °C are examined, with particular attention to the formation of protective glassy SiO_2 films. The principal causes of silicide layer degradation and failure are identified as: (i) the development of microcracks resulting from significant mismatches in thermal expansion coefficients between the SiO_2 film and the metallic substrate, and (ii) the intensive evaporation of silicon in the form of volatile oxides (SiO) at temperatures exceeding 1,800 °C. The article emphasizes that coating failure parameters depend on composition and microstructural characteristics defined by deposition techniques and service conditions. Consequently, developing novel $MoSi_2$-based coating technologies that can operate at 1,700–1,800 °C for extended periods is recognized as a critical and timely research objective. The article comparatively evaluates classical and modern deposition methods, including slurry, diffusion, plasma, and thermal spraying. The vacuum-arc deposition technique is highlighted as particularly promising because it significantly enhances substrate adhesion through a high degree of plasma flow ionization. Additionally, the paper analyzes effective strategies to mitigate the brittleness of refractory metal silicide cathodes, including arched magnetic fields, multicomponent powder targets, and implementation of advanced spark-plasma sintering methods. The findings confirm the feasibility of developing vacuum-arc technologies

to produce durable $MoSi_2$-based heat-resistant coatings, thereby ensuring reliable protection of niobium alloy combustion chambers in liquid rocket engines.

Keywords: rocket and space technology, combustion chamber, niobium alloys, heat-resistant coatings, molybdenum disilicide, silicides, vacuum-arc deposition.

Вступ

Подальше освоєння космічного простору залишається одним із головних завдань розвитку ракетно-космічної техніки. Реалізація цієї мети потребує створення високоефективних і надійних рідинних ракетних двигунів (РРД) із високим імпульсом тяги.

Питомий імпульс тяги на розрахунковому режимі двигуна дорівнює швидкості витікання газів і визначається за формулою

$$I_p \approx \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1}\frac{RT_{0к}}{\mu_{см}}\left[1-\left(\frac{P_а}{P_{0к}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]},$$

де γ – показник адіабати; R – універсальна газова стала; $T_{0к}$ – температура гальмування продуктів згоряння в камері двигуна (на вході до сопла); $\mu_{см}$ – середня молярна маса суміші продуктів згоряння; $P_а$ – атмосферний тиск на зрізі сопла; $P_{0к}$ – тиск гальмування продуктів згоряння в камері двигуна (на вході до сопла).

Як видно з формули, основним параметром, що визначає питомий імпульс тяги, є температура, яка повинна бути максимально можливою. Теплова енергія в більшості реактивних двигунів виникає в результаті термохімічної реакції окиснення, що відбувається в камері згоряння РРД. Температура горіння сягає понад 3 000 К (рис. 1).

На сьогодні матеріалів з необхідним комплексом характеристик для виготовлення камер згоряння практично не існує, тому застосовують їх охолодження, що значно зменшує імпульс тяги. Максимального питомого імпульсу тяги РРД досягає за умови повного виключення охолодження і рівномірного поля температур у камері згоряння.

Температури стінки камери, досягнуті експериментально в двигунах малих тяг на стаціонарному тепловому режимі роботи, становлять 2 300 °С, що відповідає рівню рівноважних температур (рис. 2) (експериментальний двигун AMBR компанії Aerojet (США) під час використання іридієво-реневої камери згоряння, розробленої компанією Ultramet) [1].

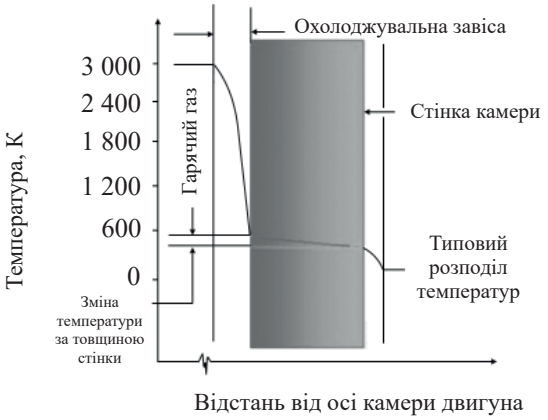


Рис. 1. Типовий розподіл температур через стінку камери згоряння [1]

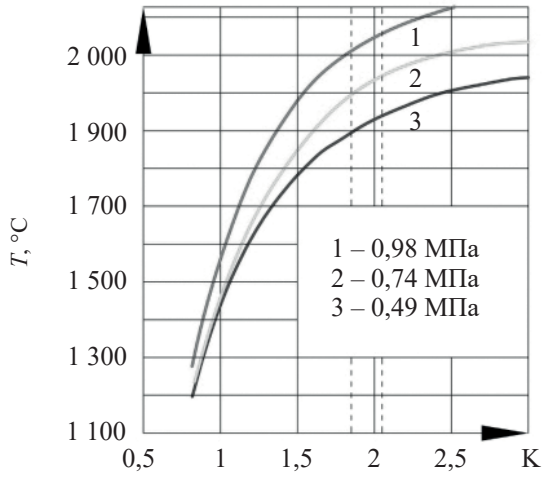


Рис. 2. Рівноважні температури стінок двигуна малих тяг без завісного охолодження [2]

Матеріали, які потенційно можна використовувати в неохолоджуваних камерах згоряння ракетних двигунів, обмежені: іридієво-ренієвий біметал, тантал, вуглець-вуглецеві композиційні матеріали, ніобієві та молібденові сплави.

Іридієво-ренієвий біметал і тантал мають дуже високу вартість, складну технологію виготовлення та високу питому вагу.

Вуглець-вуглецеві композиційні матеріали, ніобієві та молібденові сплави потребують застосування захисних покриттів, що запобігають хімічній взаємодії з компонентами палива та продуктами їх реакцій. Граничну температуру їхньої експлуатації визначає працездатність покриття.

Ніобієві сплави доволі широко використовують у конструкціях камер згоряння реактивних рідинних двигунів. Питома вага сучасних сплавів ніобію – 5 700–8 500 кг/м^3, температура плавлення становить близько 2 468−2 477 °С, тому ніобій належить до тугоплавких металів, і його використовують в умовах екстремальних температур. У вакуумі або в інертній атмосфері він зберігає свою міцність за температур 1 650 °С і вище. На повітрі ніобій швидко окиснюється під час нагрівання, утворюючи крихкий оксидний шар, що обмежує його застосування за температур вище ніж 1 000 °С.

Для підвищення робочої температури сплавів ніобію в окисних середовищах на поверхню виробів наносять захисні жаростійкі покриття, що містять тугоплавкі сполуки, до яких зараховують бориди, нітриди, карбіди, силіциди, інтерметаліди, оксиди тощо.

Існує ряд результатів щодо дослідження різних матеріалів, які можуть бути використані як жаростійкі, та методів їх нанесення на вироби, що працюють в екстремальних умовах.

Аналіз високотемпературних захисних покриттів і методів їх нанесення досить широко представлений у роботах [3–10].

Необхідність підвищення питомого імпульсу тяги призводить до підвищення робочої температури стінок камер згоряння ракетних двигунів, що вимагає розроблення більш ефективних захисних покриттів. Тому проблема створення жаростійких покриттів, працездатних за більш високих температур, є актуальною для розроблення перспективних РРД.

Мета цього дослідження – аналіз жаростійких матеріалів, які можуть забезпечити захист сплавів ніобію та вуглець-вуглецевих матеріалів за температур 1 800–1 900 ºС, і технологій їх нанесення для використання в неохолоджуваних камерах згоряння ракетних двигунів.

1. Аналіз жаростійких матеріалів

Особливу увагу на цей час приділяють розробленню складу та способів отримання жаростійких покриттів на основі надтугоплавких боридів перехідних металів (насамперед ZrB_2, HfB_2, TiB_2) з додаванням карбідів (SiC, ZrC, HfC, TiC, TaC), силіцидів ($MoSi_2$, $TiSi_2$, $ZrSi_2$, $TaSi_2$) і нітридів (HfN, ZrN, TiN) або тугоплавких оксидів (HfO_2, ZrO_2), і більш складних синтетичних композицій на основі оксидної кераміки [11, 12].

Перспективними покриттями, здатними захистити конструкції з ніобієвих сплавів в окиснювальних газових середовищах у температурному інтервалі 1 200–1 700 °С, є покриття на основі вищих силіцидів металів IV–VI груп (Nb, Ta, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Hf). Опір високотемпературній газовій корозії зумовлений малою розчинністю кисню в їхніх ґратах і формуванням на поверхні під час окиснення склоподібної плівки кремнезему [9].

У зоні температур 1 200–1 400 °С захист ніобію та його сплавів від окиснення забезпечують комплексні силіцидні покриття Cr-Ti-Si, Cr-Al-Si, сплави системи Si-Ti-Mo [3]. Розроблені покриття Mo(Si, Al)2 на ніобії витримували 120 год при 1 400 °С [4].

Найкращим варіантом для захисту сплавів ніобію вважають дисиліцид молібдену, який має питому вагу 6 240 кг/м^3 і КЛТР – $7 \cdot 10^{-6}$, що відповідає КЛТР ніобію [10]. Дисиліцид молібдену має температуру плавлення 2 030 °С, більш сприятливий механізм високотемпературного окиснення порівняно з іншими силіцидами, що супроводжується утворенням щільного захисного шару SiO_2, та хороші адгезійні властивості завдяки структурній відповідності первинним плівкам кварцеподібного кремнезему з MoSi.

2. Покриття на основі силіцидів молібдену

Корозійну стійкість силіцидів під час високотемпературного окиснення забезпечує формування на поверхні суцільної склоподібної плівки SiO_2, яка має властивість самовідновлення та малої проникності для кисню. У початковий момент часу захисна плівка SiO_2 формується в результаті окиснення за реакцією

$$2MoSi_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SiO_2.$$

Після її утворення швидкість процесу визначає дифузія кисню через шар SiO_2, і окиснення дисиліциду молібдену відбувається за реакцією

$$5MoSi_2 + 7O_2 = Mo_5Si_3 + 7SiO_2.$$

Саме дифузія кисню є вирішальним фактором жаростійкості на цьому етапі, і властивості поверхневої плівки визначають кінетику й термодинаміку цих процесів.

Вплив домішок паладію на жаростійкість молібден-кремнієвих покриттів досліджено в роботі [13] (табл.). Жаростійкість покриттів $MoSi_2$ на сплавах ніобію за температур 1 700–1 900 °С оцінювали шляхом нагрівання дротяних зразків діаметром 2 мм прямим пропусканням електричного струму.

Жаростійкість покриття $MoSi_2$ та $(Mo\text{-}Pd)Si_2$ на сплаві ніобію

	$MoSi_2$		$(Mo\text{-}Pd)Si_2$	
Температура, °С	Жаростійкість, год	Кількість термоциклів до руйнування	Жаростійкість, год	Кількість термоциклів до руйнування
1 700	1–2	–	20–30	–
1 800	0,5	1–2	8–10	40–50
1 900	–	–	0,5–1	3–5

Результати показали значне підвищення жаро- та термостійкості покриття $MoSi_2$, легованого паладієм. Покриття $MoSi_2$ за температури 1 800 °С витримує до руйнування 0,5 год, а $(Mo\text{-}Pd)Si_2$ – 8–10 год.

Експериментально встановлено, шо на початковій стадії окиснення у зв'язку з наявністю пор у покритті окисна фаза, яка складається з α-кристобаліту, утворює не тільки поверхневу плівку, але і включення в об'ємі пор. Таким чином, поверхнева зона набуває структури композита, матрицею якого є $MoSi_2$, а включеннями – кремнезем. Шар $MoSi_2$ є джерелом кремнію і забезпечує утворення фаз твердого розчину $Mo_5Si_3\text{-}Nb_5Si_3$ і Nb_5Si_3 на межі розділу покриття – основа (рис. 3).

Вихід покриттів з ладу викликає проникнення кисню до шару твердого розчину $Mo_5Si_3\text{-}Nb_5Si_3$, головним чином через мікротріщини, і утворення вищого оксиду ніобію [13].

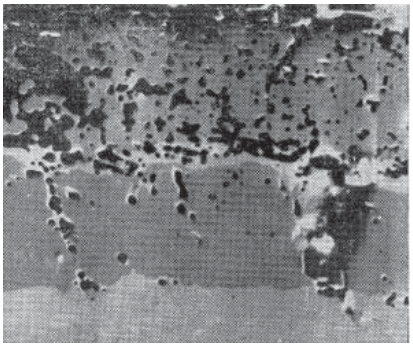


Рис. 3. Структура покриття після окиснення на повітрі (1 700 °С, 1 год, х400) [13]

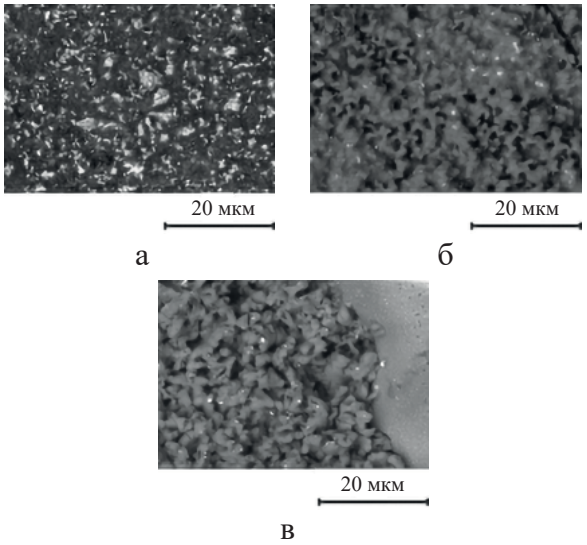


Рис. 4. Морфологія поверхні покриття $MoSi_2$, сформованого на сплаві Mo [10]: а – за 1 050 °С/10 год; б – за 1 400 °С/1 год; в – за 1 700 °С/1 год

Окиснення покриття $MoSi_2$, сформованого на сплаві молібдену в умовах експлуатації камери згоряння РРД, досліджено в роботі [11]. Експериментально встановлено, що морфологія кремнезему змінюється залежно від температури (рис. 4). За температур нижче ніж 1 200 °С (рис. 4, а) переважає кристалічна (зерниста) форма кремнезему (низькосиметричний кристобаліт). Однак за більш високих температур домінуючою формою кремнезему є склоподібна зі зменшенням зернистої частки (рис. 4, б). За температури 1 700 °С кремнезем має структурну форму практично чистого скла, частково покриваючи поверхню силіцидного шару (рис. 4, в).

За високих температур дисиліцид є джерелом кремнію в подальших дифузійних процесах, і через деякий час починається помітне зростання нижчих силіцидних фаз, збіднених кремнієм, із меншим питомим об'ємом. За температур 1 600 °С і вище через 1 год окиснення в умовах експлуатації камери згоряння РРД на підкладці з Mo залишаються тільки Mo_5Si_3 і Mo_3Si, які не можуть забезпечувати кількість кремнію, що підтримує зростання захисної плівки SiO_2, і покриття втрачає свої захисні властивості (рис. 5) [11].

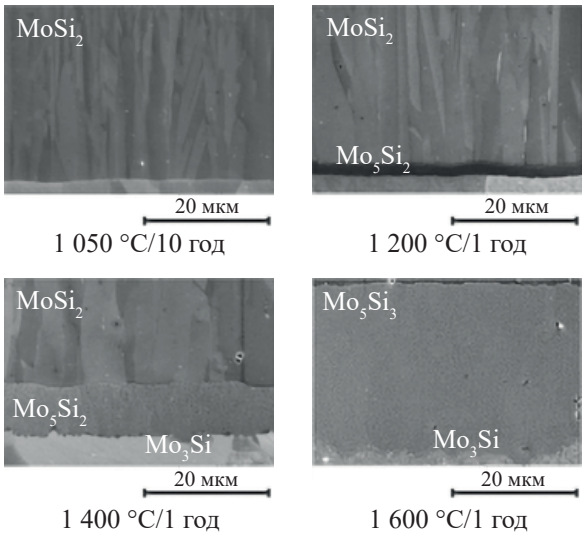


Рис. 5. Склад покриттів $MoSi_2$ після нанесення та окиснення за різних температур [11]

Тривалість періоду повного перетворення фаз залежить від товщини вихідного покриття. Шар дисиліциду молібдену завтовшки 100 мкм за температури 1 600 °С за час від 50 год до 60 год повністю переходить у шар нижчого силіциду складу Mo_5Si_3 зі слабшими захисними властивостями. Зі збільшенням вихідної товщини покриття в ньому зростають тріщини, що призводить до різкого зниження строку служби [14].

Безперервна зміна об'єму покриття в ході високотемпературної експлуатації призводить до появи в ньому знакозмінних напружень, утворення тріщин і розвитку ланцюгової пористості. Істотне зниження термостійкості відбувається через значну різницю коефіцієнтів термічного розширення SiO_2 ($1–2{,}5\cdot10^{-6}$) і силіцидних фаз (КТР $MoSi_2$ = $7–10\cdot10^{-6}$). Покриття з часом втрачає суцільність, розбивається на блоки, порушуючи цілісність плівки SiO_2. За температур вище ніж 1 550 °С захисна плівка SiO_2 перебуває в розплавленому стані і заповнює тріщини в силіцидних шарах, збільшуючи їхню жаростійкість.

Теоретична гранична температура працездатності дисиліциду молібдену обмежена 1 800 °С, оскільки за вищих температур суттєвим стає процес випаровування кремнію з поверхні у вигляді SiO, що знижує ефективність захисної дії плівки SiO_2.

Корозійне руйнування має переважно точковий характер, тобто виріб виходить з ладу навіть тоді, коли площа ділянок зі зруйнованим покриттям незначна порівняно з розмірами всього виробу [14].

Таким чином, на основі аналізу результатів експериментальних досліджень руйнування покриття на сплавах ніобію показано, що головний механізм втрати жаростійкості покриття $MoSi_2$ – утворення мікротріщин, через які окиснювач проникає до шару основного металу, руйнуючи його. За температур понад 1 500 °С плівка SiO_2 здатна затягувати мікротріщини. Результуючий процес визначають швидкості процесів утворення мікротріщин і їх усунення та наявність достатньої кількості кремнію в зовнішніх шарах покриття. Ресурс працездатності покриття визначає кількість кремнію в покритті, що забезпечує зростання захисної плівки SiO_2.

Кінетичні й термодинамічні параметри процесу руйнування покриття залежать від його складу й структури, які визначаються методом отримання покриття та умовами експлуатації. Тому створення нових технологій нанесення покриттів на основі $MoSi_2$, що працездатні протягом тривалого часу за температур 1 700–1 800 °С, – важливе й актуальну завдання.

3. Методи нанесення жаростійких силіцидних покриттів

У роботах [7–10] детально проаналізовано дифузійні, шлікерні та газотермічні методи нанесення жаростійких покриттів. Є роботи, у яких жаростійкі покриття наносили методами електронно-променевого випаровування та конденсації [15], лазерного випаровування та магнетронного розпилення [16, 17], а також методом вакуумно-дугового випаровування [18]. Для нанесення силіцидних покриттів використовують різні методи:

шлікерний, дифузійний (що здійснюють у вакуумі, газових, твердофазних і розплавлених середовищах), механічний (детонаційний, газоплазмовий, вакуумно-плазмовий) та інші.

Шлікерний метод застосовують для формування покриття з порошків металу, оксидів або кераміки, які наносять на поверхню виробу у вигляді суспензії. Вироби з нанесеним шаром шлікера нагрівають у вакуумі до високої температури, за якої формується захисне покриття. Шлікерні покриття на основі дисиліциду молібдену використовують для захисту тугоплавких металів, зокрема ніобію, від високотемпературної газової корозії [19, 20]. Так, для захисту ніобієвого сплаву ВН-3 за температур 800–1 200 °С запропоновано комплексне покриття на основі Mo-B-Si, яке наносять шлікерним методом з подальшим відпалом, і воно забезпечує стійкість протягом більше ніж 1 000 год. [3].

Температура експлуатації таких покриттів обмежена 1 400 °С, у разі підвищення температури виробів спостерігається прискорення дифузійних процесів на межі покриття – основа, що призводить до зміни фазового складу покриття та втрати ним захисних властивостей.

Шлікерний метод приваблює своєю простотою. Недолік цього методу – висока пористість покриття і погане зчеплення з основою [21].

Дифузійний (хіміко-термічний) метод полягає у формуванні покриттів з різних насичувальних середовищ шляхом дифузійного насичення. Процес реалізують за високих температур. На сьогодні для формування покриття $MoSi_2$ на сплавах ніобію такі методи найбільш поширені [3, 7, 8].

Дифузійний метод можна поділити на групи залежно від агрегатного стану елемента, яким насичують поверхню: насичення з твердої фази (в основному з порошкових засипок), рідкої фази, газової (або парової) фази, а також насичення в іонізованих газах (у плазмі жевріючого розряду).

Під час нанесення дифузійних покриттів на поверхні виробу формують шар з високим вмістом тугоплавких фаз, чого досягають, насичуючи поверхню бором, вуглецем, азотом, кремнієм, сіркою, киснем, алюмінієм, берилієм, а також іншими металами та неметалами. Для запобігання руйнуванню покриття під час взаємодії з матеріалом основи використовують бар'єрні шари, при цьому структура покриття стає складною. Прагнення використовувати в покритті корисні властивості багатьох тугоплавких фаз одночасно привело до створення складних, комбінованих покриттів: боридно-силіцидних, хромо-алітованих та інших.

Сучасні леговані та комплексні силіцидні покриття здатні забезпечити захист деталей з ніобієвих сплавів від високотемпературної газової корозії в атмосферних стаціонарних умовах до 1 400 °С протягом тривалого часу та до 1 600 °С короткочасно [6, 7]. У динамічних кисневмісних середовищах їхня захисна здатність і строк служби значно нижчі.

Порошкове насичення виробів передбачає їх занурення в реакційну порошкову суміш і відпалення за певною схемою. Порошковий метод найчастіше реалізують у двох основних варіантах: без хімічної активації і з використанням активаторів (речовин, що утворюють леткі сполуки кремнію). Силіціювання в порошку кремнію без активаторів найдоцільніше здійснювати у вакуумі 10^{-3} – 10^{-4} Па. Насичення відбувається через парову фазу за температур 1 250–1 320 °С. Недоліком методу вакуумного силіціювання є відносно низька швидкість формування покриття.

Силіціювання з активаторами приводить до швидкого доправлення кремнію в реакційну зону, що в підсумку прискорює процес формування покриття. На сплавах ніобію поширений двостадійний процес отримання покриття $MoSi_2$: спочатку наносять шар Mo, а потім здійснюють галогенідно-активоване силіціювання (НАРС) [10, 19].

Істотним недоліком активованого силіціювання, що часто нівелює його переваги, є відсутність гарантованої відтворюваності якості захисного покриття, що пов'язано з нерівноважними ефектами, які виникають у процесі силіціювання [22].

Якщо оцінювати якість силіцидних покриттів, сформованих на Mo різними способами порошкового насичення, то найкращі показники суцільності, мінімум дефектності, однорідність структури мають покриття, нанесені вакуумним парофазним способом (рис. 6, а, б). Зрозуміло, що хоча за цією технологією процес насичення є найповільнішим з розглянутих, максимальна

наближеність системи (зокрема, матеріалів у реакційному просторі) до квазістаціонарності сприяє згладжуванню флуктуацій і турбулентностей, що позитивно позначається на однорідності структурно-фазового стану покриттів. Мікроструктура покриттів, які сформовано активованим способом, ілюструє значно більшу дефектність (наявність наскрізних тріщин) (рис. 6, в) [22].

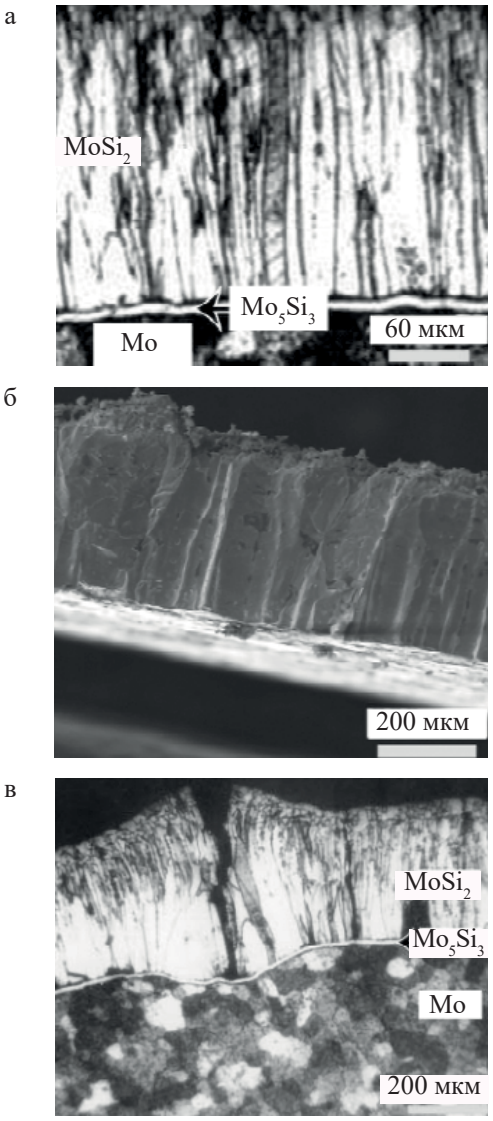


Рис. 6. Мікроструктура силіцидних покриттів на Mo, сформованих [22]: а, б – вакуумним парофазним способом, в – активованим способом (мікроскоп для а, в – оптичний МИМ-8, для б – електронний Quanta 200)

Механічний метод – об'єднує способи, у яких визначальною є адгезійна взаємодія під час контакту матеріалу покриття з основою-підкладкою (плакування, розпилення та конденсація). Перспективними є детонаційні покриття, що наносять за допомогою спеціальних гармат, у камері згоряння яких збуджується детонація, та покриття, одержувані осадженням із газової та парової фази. Метод забезпечує високу адгезію покриття, але для його реалізації необхідно досить складне обладнання.

Найбільш поширений серед механічних методів спосіб нанесення жаростійких покриттів на тугоплавкі метали – газотермічне напилення тугоплавкого матеріалу стисненим повітрям або інертним газом [23, 24]. Газотермічне напилення покриттів справляє мінімальний вплив на підкладку в процесі нанесення, а також дозволяє отримувати покриття різної товщини з таких тугоплавких фаз як силіциди молібдену.

Серед методів газотермічного напилення розрізняють газополуменеве та газоплазмове. За газополуменевого напилення матеріал покриття у вигляді порошку нагрівається та прискорюється в потоці полум'я горючого газу. За газоплазмового напилення матеріал покриття у вигляді порошку або дроту плавиться та прискорюється в потоці газової плазми, який має значно вищу температуру та швидкість, що поліпшує адгезію і щільність покриттів. Дріт може бути розплавлено безпосередньо в потоці газової плазми, дуговим розрядом або в індукторі, який живиться струмом високої частоти (200... 300 кГц) від генератора. За високочастотного розплавлення в порівнянні з плазмовим дуговим суттєво зменшується вигорання легуючих елементів дроту та пористість покриття, збільшується продуктивність процесу, зменшується приблизно в два рази питома витрата електроенергії. Недоліком є застосування більш складного обладнання та обмежена кількість матеріалів, що можуть бути нанесені цим методом (в основному метали).

Для нанесення силіцидних покриттів можуть бути використані методи лазерного й електронно-променевого випаровування. Завдяки високій концентрації енергії в точці фокусування лазерного або електронного променів тугоплавкі матеріали випаровуються з подальшою конденсацією на поверхні виробу.

Покриття $MoSi_2$ на сплавах ніобію можна також отримати методом гарячого пресування та спікання (HPS) [25].

Вакуумно-плазмові методи нанесення силіцидів

Найпоширенішими методами вакуумно-плазмового нанесення покриттів є методи магнетронного розпилення та вакуумно-дугового випаровування, які передбачають часткову або повну іонізацію розпилених атомів, плазмохімічні реакції за участі реакційного газу й осадження покриття на підкладку [22].

Магнетронне нанесення силіцидних покриттів можливе, і його широко використовують в мікроелектронній промисловості [25]. Процес магнетронного розпилення призводить до формування стовпчастої структури, що є не завжди оптимальною для захисних властивостей покриття, тому необхідно використовувати спеціальні технологічні операції для формування дрібнокристалічної структури. Окремою проблемою є отримання придатної для розпилення щільної мішені із силіцидів.

Пристрої магнетронного розпилення дозволяють створювати високоякісні плівки, при цьому енергоємність процесу досить висока (500 еВ/атом), а швидкість росту плівки низька. Магнетронні джерела генерують плазму у вакуумній камері завдяки розпиленню речовини під час бомбардування катода-мішені високоенергетичними іонами інертного або реактивного газу, при цьому ступінь іонізації потоку зазвичай не перевищує 20 %. Розроблення імпульсного магнетронного методу високої інтенсивності (HIPIMS) дозволило підвищити ступінь іонізації потоку плазми до 90 %, а також значно збільшити швидкість нанесення покриттів [26].

Магнетронний метод може бути реалізовано як на постійному струмі, так і на струмі високої частоти (під час розпилення діелектричних матеріалів).

Магнетронні покриття мають значні внутрішні напруження, про що свідчить характер руйнування (рис. 7) [27].

Метод вакуумно-дугового нанесення покриттів заснований на випаровуванні електропровідного матеріалу катодними плямами вакуумно-дугового розряду. В катодних плямах матеріал катода випаровується та іонізується, створюючи потоки плазми, які з високою швидкістю (близько 100 м/с) розлітаються від катода [28]. Ступінь іонізації плазми становить 80–95 %.

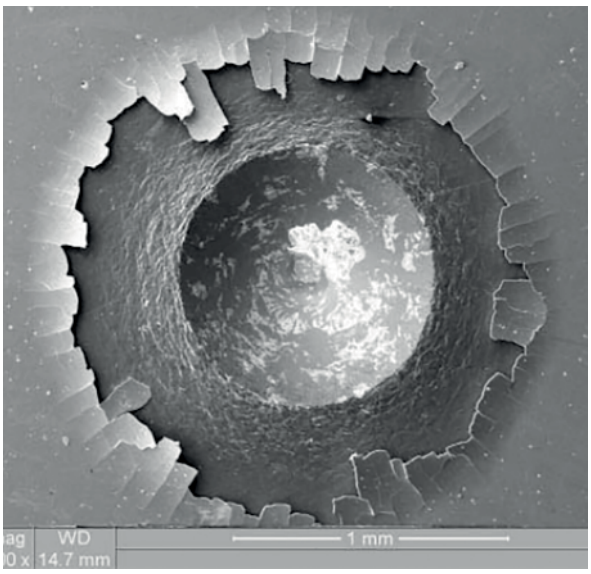


Рис. 7. Покриття $MoSi_2$, нанесене магнетронним методом на сталеву підкладку, після вдавлювання сферичного індентора під навантаженням 470 Н [27]

Випаровування силіцидів вакуумно-дуговим розрядом є досить проблемним. Велика концентрація потужності на катоді призводить до його розтріскування та руйнування. Але оскільки вакуумно-дуговий метод забезпечує хорошу адгезію та високу швидкість осадження покриттів, завдяки високому ступеню іонізації плазми та високій густині струму порівняно з магнетронним розпиленням, має низьку енергоємність (50 еВ/атом), значно більш високу продуктивність і дозволяє керувати потоками плазми та структурою покриття, ведеться пошук способів стабільного випаровування сполук кремнію за допомогою вакуумного дугового розряду [18, 29, 30].

$MoSi_2$ має високу електропровідність (питомий опір 46,1 мкОм·см), що повинно забезпечити горіння дуги на катоді, та високу теплопровідність (60–70 Вт/(м·К)), яка дозволяє знизити термічні напруження в матеріалі. Результати дослідження горіння дугового розряду на катодах з крихких матеріалів дадуть змогу уникнути руйнування катода з $MoSi_2$ під час вакуумно-дугового випаровування.

Основною складністю для технології вакуумно-дугового осадження силіцидних покриттів із багатокомпонентної плазми є вибір матеріалу та технології виготовлення катода. Метод виготовлення катода повинен забезпечувати високу щільність (низьку пористість) матеріалу та мінімальну кількість

макро- та мікродефектів, схильних до утворення мікротріщин у процесі експлуатації, що сприяє нестабільному горінню дугового розряду на поверхні катода.

Катоди з кремнію та його сполук можна отримати литтям або спіканням спресованих порошкових сумішей.

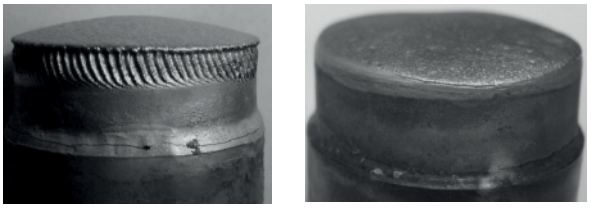
Отримання литих катодів великих розмірів – відома металургійна проблема, оскільки всі силіциди тугоплавких металів є надзвичайно крихкими і твердими. Використовуючи метод високочастотної левітації, вдалося отримати невеликі зливки силіцидів, хімічний склад яких був гомогенним, а щільність – близькою до теоретичної. Істотною перевагою литих силіцидів є низький вміст газових домішок [17].

Порошкова технологія не забезпечує належної щільності спресованого матеріалу, внаслідок чого відбувається «розбухання» мішені під час нагрівання в процесі розпилення. Значна мікропористість заготівок катодів з комплексних силіцидів, мабуть, пов'язана з поганою текучістю порошку силіциду за повної відсутності пластичних властивостей. У роботі [31] для підвищення щільності заповнення (до 0,95) було застосовано теоретичні принципи формування найщільнішого розміщення частинок. Як пластифікатор для збільшення рухливості суміші під час пресування використовували домішку полівінілового спирту. Запропонована схема пресування катодів мішеней дозволила використовувати катоди з комплексних силіцидів для одержання покриттів із високою жаростійкістю на повітрі.

Як зазначено в роботі [32], покращення механічних властивостей $MoSi_2$ досягають, формуючи його методом іскро-плазмового спікання, що дозволить отримувати катоди з більшим ресурсом роботи.

Використання різних технологічних прийомів також дає змогу забезпечити рівномірне горіння дугового розряду на катоді зі сполук кремнію. У роботі [30] продемонстровано можливість використання вакуумного дугового випарника з арочним магнітним полем для випаровування катода з кремнію та сплавів, що містять кремній. Під впливом магнітного поля арочної конфігурації катодні плями рухаються рівномірно поверхнею катода зі швидкістю до 5 м/с, не допускаючи локального перегрівання катода, дуговий розряд горить стабільно.

Під час дослідження роботи порошкових катодів системи Ti-Si подавання реакційного газу (азоту) у вакуумну камеру через джерело фільтрованої вакуумно-дугової плазми дозволило усунути проблеми зі стабільністю горіння вакуумно-дугового розряду, обумовлені виникненням дефектів на бічній поверхні катодів внаслідок зменшення швидкості руху катодної плями (рис. 8). Використання катодів з мінімальним розміром зерен може дозволити гнучкіше змінювати умови осадження покриттів без погіршення стабільності роботи джерела плазми [29].



а б

Рис. 8. Порошкові катоди системи Ti-Si, що містять 15 ат. % кремнію після випробувань: а – штатний режим з подаванням азоту в зоні підкладки; б – режим з подаванням азоту через джерело плазми

Розроблення технологій отримання катодів високої щільності зі сполук кремнію дозволяє розробляти технологію нанесення покриттів вакуумно-дуговим методом, який може забезпечити отримання покриття $MoSi_2$ з високою адгезією до основи, порівняно з існуючими методами, завдяки високому ступеню іонізації потоків плазми.

Таким чином, результати наявних досліджень показують перспективність розроблення технології нанесення покриттів $MoSi_2$ на внутрішню поверхню камер згоряння з ніобієвих сплавів, які можуть значно спростити технологію нанесення жаростійких покриттів і покращити жаростійкість стінок неохолоджуваних камер згоряння ракетних двигунів.

Висновки

1. Для захисту камер згоряння з ніобієвих сплавів в окиснювальних газових середовищах у температурному інтервалі 1 200–1 700 °С доцільно використовувати жаростійке покриття на основі $MoSi_2$,

зважаючи на коефіцієнт термічного розширення, що відповідає ніобію, і стійкість під час високотемпературного окиснення (понад 1 500 °С), яку забезпечує формування на поверхні суцільної склоподібної плівки SiO_2, що має властивість самовідновлення.

2. Властивості покриття $MoSi_2$ і його поверхневого шару залежать від структури і складу покриття, що обумовлені технологією його нанесення. Переваги порівняно з іншими методами має технологія вакуумно-дугового нанесення покриттів, але крихкість $MoSi_2$ та інших силіцидів обмежує можливості її використання для нанесення силіцидних покриттів.

3. На сьогодні запропоновано декілька технологічних прийомів, що можуть забезпечити випаровування вакуумно-дуговим розрядом катодів з крихких матеріалів.

4. Розроблення технології вакуумно-дугового нанесення покриттів на основі дисиліциду молібдену є перспективним і актуальним завданням, тому дослідження щодо одержаних покриттів є доцільним.

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

Список використаної літератури

1. Shine S. R., Nidhi S. S. Review on film cooling of liquid rocket engines. *Propulsion and Power Research*. 2018. Vol. 7, Iss. 1. P. 1–18. https://doi.org/10.1016/j.jppr.2018.01.004

2. Henderson S., Stechman C., Wierenga K., Miller S., Liou L., Alexander L., Dankanich J. Performance Results for the Advanced Materials Bipropellant Rocket (AMBR) Engine. *46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit* (25–28 July, 2010, Nashville, TN, USA). Nashville, 2010. Art. 2010-6883. https://doi.org/10.2514/6.2010-6883

3 Zmii V. I., Rudenkii S. G. Reaktsyonno-aktivirovannaia diffuziia i vakuumnyie pokrytiia : monografiia. Kharkov : NNTs KhFTI, 2010. 158 s.

4. Tabaru T., Kim J.-H., Shobu K., Sakamoto M., Hirai H., Hanada S. Development of Mo-$(Si,Al)_2$-base Oxidation-Resistant Coating on Nb-base Structural Materials. Metallurgical and Materials transactions. A. 2005. Vol. 36, Iss. 3. P. 617–626. https://doi.org/10.1007/s11661-005-0177-1

5. Liu Y., Kramer M. J., Thom A. J., Akinc M. Oxidation behavior of multiphase Nb-Mo-Si-B intermetallics. *Metallurgical and Materials transactions. A.* 2005. Vol. 36, Iss. 3. P. 601–607. https://doi.org/10.1007/s11661-005-0175-3

6. Wang X., Xing K., Li Q., Yang T. Oxidation behavior and interfacial microstructure evolution of $MoSi_2$/MoB coatings on Mo substrate at 600 and 1 400°C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2023. Vol. 113. Art. 106189. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106189

7. Litovchenko S. V., Beresnev V. M., Drobyshevskaia A. A., Turbin P. V. Silitsydnyie pokrytiia na molibdene: polucheniie, struktura, svojstva. *Fizychna inzheneriia poverhni*. 2012. T. 10, № 2. S. 110–137.

8. Харченко С. Д., Ковтун С. І. Жаростійкі покриття та перспективи їх використання для подовження ресурсу енергетичного обладнання (огляд). *Теплофізика та теплоенергетика*. 2021. Т. 43, № 3. С. 78–84. https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2021.10

9. Astapov A. N., Terentieva V. S. Review of Home-Grown Technologies in the Field of Protection of Carbon-bearing Materials from Gaseous Corrosion and Erosion in Plasma's High-Speed Flow. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya I Funktsional'nye Pokrytiya*. 2014. № 4. P. 50–70. https://doi.org/10.17073/1997-308x-2014-4-50-70

10. Yang W., Zhang Y., Lei S., Mo Q., Ling K., Lv X., Zhao X., Li W. Formation and hot corrosion behavior of $MoSi_2$/$NbSi_2$ composite coating on Nb-based alloys by combined electrodeposition and HAPC processes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 887. Art. 161365. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161365

11. Szajna E., Moskal G., Stryczniewicz W., Kozłowska A., Leśniewska-Matys K., Malinowska A., Tomaszewska A., Trzcionka-Szajna A., Mikuśkiewicz M., Szymański K. Microstructure and high-temperature oxidation behavior of $MoSi_2$ protective coatings on Mo-based combustion chamber in rocket engines. *Surface and Coatings Technology*. 2023. Vol. 473. Art. 129896. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129896

12. Zhu L., Wang X., Ren X., Zhang P., Feng P. Recycling $MoSi_2$ heating elements

for preparing oxidation resistant multilayered coatings. *Journal of European Ceramic Society*. 2022. Vol. 42, Iss. 3. P. 921–934. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.031

13. Tsyrlin M. S., Kasaykin A. V., Plavnik G. M., Vechkanov V. N. Vliianiie palladiia na formirovaniie i zashchitnyie svoistva molibden-kremniievykh pokrytii na niobii. *Poroshkovaia metallurgiia*. 1982. № 1. S. 26–32.

14. Литовченко С. В., Нечипоренко Є. П., Чишкала В. А. та ін. Дослідження особливостей фазоутворення в системі кремній-молібден. *ВАНТ. Серія: Вакуум, чисті метали, надпровідники*. 1998. Вип. № 6(7), 7(8). С. 239–241.

15. Movchan B. A., Malashenko I. S. Zharostoikiie pokrytiia, osazhdaiemyie v vakuume : monografiia. Kiiev : Naukova dumka, 1983. 232 s.

16. Zelikman G. A. Tonkiie plenki silitsydov tugoplavkikh metallov. TsNII Elektronika, 1986. Ch. 1. Svoistva i metody obrazovaniia plenok silitsydov. 55 s. (Obzory po electronnoi tekhnike. Seriia 2. Poluprovodnikovyie pribory. Vypusk 1 (1178)).

17. Shtinov Ye. D., Glebovskii V. G., Motuzenko V. P. Polucheniie tonkikh plenok silitsydov tugoplavkikh metallov raspyleniiem litykh kompozitnykh mishenei. *Perspektivnyie materialy*. 2008. № 1. S. 74–78.

18. Васильєв В. В., Лучанінов О. А., Решетняк О. М., Стрельницький В. Є., Толмачова Г. М., Прибитков Г. А., Гурських А. В., Криницин М. Г. Застосування порошкових катодів для осадження покриттів Ti-Si-Ni_3 фільтрованої вакуумно-дугової плазми. *Фізична інженерія поверхні*. 2015. Т. 13, № 2. С. 78–83.

19. Li L., Guo X., Qiao Y. Formation and oxidation resistance of $MoSi_2$ coating for Nb-Si based alloy prepared by slurry sintering method. *Journal of Alloys and Compound*s. 2023. Vol. 938. Art. 168456. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168456

20. Borisenko A. I., Khashkovskii S. V. Zashchita izdelii iz niobiievykh splavov ot vysokotemperaturnoi gazovoi korrozii. 1986. 40 s.

21. Дзядикевич Ю., Кицкай Л. Композиційне покриття для захисту ніобію і танталу від окиснення. *Вісник Тернопільського державного технічного університету*. 2005. Т. 10, № 3. С. 45–50. URL: http://elartu.tntu.edu.ua/handle/lib/41573

22. Хімічна корозія та захист металів : навч. посіб. / П. І. Стоєв, С. В. Литовченко, І. О. Гірка, В. Т. Грицина. Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2020. 216 с.

23. Okovityi V. A., Panteleienko F. I., Okovityi V. V., Astashynskii V. M. Optimizatsiia protsessa naneseniia pokrytii iz poroshkov metallokeramiki metodom plazmennogo napyleniia na vozdukhe. *Nauka i tekhnika*. 2021. T. 20, № 5. S. 369–374. https://doi.org/10.21122/2227-1031-2021-20-5-369-374

24. Meghwal A., Anupam A., Murty B. S., Berndt C. C., Kottada R. S., Ang A. S. M. Thermal spray high-entropy alloy coatings: a review. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2020. Vol. 29, Iss. 5. P. 857–893. https://doi.org/10.1007/s11666-020-01047-0

25. Lei S., Liu J., Liu D., Zhang K., Yang R., Yan Z., Zhang X., Li W. Diffusion barrier effect of Ta or $TaSi_2$ layer at the $MoSi_2$/Nb-based alloy interface. *Corrosion Science*. 2023. Vol. 216. Art. 111090. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111090

26. Ehiasarian A. P. High-power impulse magnetron sputtering and its applications. *Pure and Applied Chemistry*. 2010. Vol. 82, Iss. 6. P. 1247–1258. https://doi.org/10.1351/pac-con-09-10-43

27. Азарєнков М. О., Литовченко С. В., Береснєв В. М., Чишкала В. А., Велієв Ю. І. Конденсація силіцидних плівок із чистих компонентів. *Питання атомної науки і техніки*. 2014. № 1. С. 180–183.

28. Andreiev A. A., Sablev L. P., Grigoriev S. N. Vakuumno-dugovyie pokrytiia. Kharkov : NNTs «KhFTI», 2010. 318 s.

29. Шулаєв В. М., Андрєєв А. А., Столбовий В. О., Прибитков Г. А., Гурських А. В., Коростелева Е. Н., Коржова В. В. Вакуумно-дугове осадження наноструктурних Ti-Si-N покриттів з багатокомпонентної плазми. *Фізична інженерія поверхні*. 2008. Т. 6, № 1–2, С. 105–113.

30. Dukhopelnikov D. V., Kirillov D. V. Evaporation of polycrystalline silica-aluminium cathode in cathodic arc vacuum discharge. *Izvestiya vuzov*. *Fizika*. 2019. T. 62, № 11. C. 68–74. https://doi.org/10.17223/00213411/62/11/68

31. Ivanov I. A., Slutsky A. G., Scheinert V. A., Ivanov A. I., Bely A. N. Production of target

cathodes from composite silicides for applying protective coatings using casting and deformation technologies. *Litiyo I Metallurgiya*. 2021. № 2. С. 68–75. https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-68-75

32. Arianpour F., Golestanifard F., Rezaie H., Mazaheri M., Celik A., Kara F., Fantozzi G. Processing, phase evaluation and mechanical properties of $MoSi_2$ doped 4TaC–HfC based UHTCs consolidated by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016. Vol. 56. P. 1–7. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.11.011

Стаття надійшла 31.08.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування 30.09.2026

Дата публікації 02.11.2026