

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Навчально-науковий інститут матеріалознавства
та зварювання ім. Є.О. Патона**

Кафедра фізичного матеріалознавства та термічної обробки

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Мирослав КАРПЕЦЬ

«__»_____ 2026 р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

**за освітньо-професійною програмою «Інжиніринг та комп'ютерне
моделювання в матеріалознавстві»
спеціальності 132 «Матеріалознавство»**

**на тему: «Склад, структура та захисні властивості боросиліційованого сплаву
TZM»**

Виконала:

здобувачка IV курсу, групи ФМ-21
Солончук Дар'я Олександрівна _____

Керівник:

к.ф.-м.н., с.н.с. Рокицька Олена Анатоліївна _____

Консультант з розділу охорони праці:

зав. каф., д.т.н., професор Левченко О. Г. _____

Консультант з економічно-організаційного розділу

доцент, к.е.н., доцент Нараєвський С. В. _____

Консультант з питань нормконтролю:

ст.в. Шаповалова Н.А. _____

Рецензент: д.ф.-м.н., проф. Зауличний Я.В. _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає
запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Здобувачка _____

Київ – 2026 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Навчально-науковий інститут матеріалознавства
та зварювання ім. Є.О. Патона**

Кафедра фізичного матеріалознавства та термічної обробки

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 132 «Матеріалознавство»

Освітньо-професійна програма «Інжиніринг та комп'ютерне моделювання в матеріалознавстві»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Мирослав КАРПЕЦЬ

« ____ » _____ 2026 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студентці

Солончук Дар'я Олександрівна

1. Тема роботи: «Склад, структура та захисні властивості боросиліційованого сплаву TZM», керівник роботи Рокицька Олена Анатоліївна, с.н.с. затвержені наказом по університету від «28» травня 2026 р. № 1986-с.
2. Термін подання студентом роботи _____
3. Вихідні дані до роботи: молібденовий сплав TZM; зразки-шайби Ø10×3 мм; режими боросиліціювання та нанесення RHPS-покриття; режими піролізу при 800 °С; результати структурних досліджень, вимірювання мікротвердості та випробувань на жаростійкість.
4. Зміст роботи: (перелік питань, які підлягають розробленню під час практики): літературний огляд; матеріали та методика досліджень; результати та їх обговорення; економічна частина; охорона праці.
5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо): 92 сторінки, 14 таблиць, 36 рисунків, 1 презентація.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Організаційно економічна частина	Нараєвський С.В. доцент		
Охорона праці	Левченко О.Г. зав. каф., професор		
Нормоконтроль	Шаповалова Н.А. ст.в.		

7. Дата видачі завдання 20.04.2026

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
	Видача завдання	20.04.2026	Виконала
	Огляд літератури	20.04.26 – 24.04.26	Виконала
	Освоєння методик дослідження	25.04.26 – 26.04.26	Виконала
	Виконання експериментальних досліджень	27.04.26 – 08.05.26	Виконала
	Отримання результатів, їх аналіз	11.05.26 – 15.05.26	Виконала
	Оформлення дипломної роботи	16.05.26 – 02.06.26	Виконала
	Попередній захист	03.06.26 – 05.06.26	Виконала
	Захист на засідання ЕК	15.06.26 – 17.06.26	

Здобувачка ВО

Дар'я СОЛОНЧУК

Керівник

Олена РОКИЦЬКА

РЕФЕРАТ

Дипломна робота: 92 сторінки, 14 таблиць, 36 рисунків, 50 літературних джерел.

ЖАРОСТІЙКІСТЬ; ЗАКОНОМІРНОСТІ ОКИСНЕННЯ;
МІКРОСТРУКТУРА; МОЛІБДЕНОВІ СПЛАВИ; ПЕСТИНГОВЕ ОКИСНЕННЯ;
СИЛІЦИДНІ ПОКРИТТЯ; СПЛАВ TZM; ШЛІКЕРНЕ СПІКАННЯ.

Об'єкт дослідження: боросиліцидні захисні покриття на сплаві Мо (TZM).

Мета роботи: дослідження структури, фазового й хімічного складу, а також окремих властивостей, зокрема мікротвердості та жаростійкості, молібденового сплаву TZM після двоетапної обробки, що включає дифузійне боросиліціювання порошковим контактним методом та подальше нанесення прекерамічного покриття на основі полігідросилозану, модифікованого кремнієм і бором.

Предмет дослідження: структура, склад і захисні властивості боросиліцидного покриття на молібденовому сплаві TZM.

Методи дослідження: дифузійне боросиліціювання, нанесення прекерамічного RHPs-покриття, термічна обробка, масометричний метод, металографічний аналіз, SEM/EDS-аналіз, рентгеноструктурний аналіз, вимірювання мікротвердості за Віккерсом.

Результати дослідження та їх новизна: у результаті дослідження одержано комплексне багат шарове покриття на сплаві TZM, що складається із зовнішнього щільного шару товщиною (10–30) мкм і дифузійного шару (100–110) мкм на основі MoSi_2 . Покриття забезпечує ефективний захист від окиснення при 800 °C: після 48 годин випробувань не виявлено сколювання, тріщин чи відшарування, а зміна маси є незначною. Новизна полягає у поєднанні дифузійного боросиліціювання з нанесенням модифікованого RHPs-покриття.

Сфера застосування: результати роботи можуть бути використані для розроблення жаростійких захисних покриттів на молібденових сплавах для деталей, що працюють за підвищених температур.

ABSTRACT

Bachelor's thesis: 92 pages, 14 tables, 36 figures, 50 references.

MICROSTRUCTURE; MOLYBDENUM ALLOYS; OXIDATION BEHAVIOR; OXIDATION RESISTANCE; PEST OXIDATION; SILICIDE COATINGS; SLIP SINTERING; TZM ALLOY.

Research object: borosilicided TZM alloy with a Mo-based protective coating.

Subject of research: structure, composition, and protective properties of a borosilicide coating on the TZM molybdenum alloy.

The purpose of the work: to study the structure, phase and chemical composition, as well as selected properties, namely microhardness and heat resistance, of the molybdenum TZM alloy after two-stage treatment. The treatment included diffusion borosiliciding in a powder mixture with a chlorine-containing activator, followed by the application of a ceramic coating based on polyhydrosilazane modified with silicon and boron.

Research methods: diffusion borosiliciding, application of a preceramic PHPS coating, heat treatment, massometric method, metallographic analysis, SEM/EDS analysis, X-ray diffraction analysis, and Vickers microhardness measurement.

Research results and novelty: as a result of the study, a complex multilayer coating was obtained on the TZM alloy, consisting of an outer dense layer (10–30) μm thick and a diffusion layer (100–110) μm thick based on MoSi_2 . The coating provides effective protection against oxidation at 800 °C: after 48 hours of testing, no chipping, cracking, or delamination was observed, and the mass change was insignificant. The novelty lies in combining diffusion borosiliciding with the application of a modified PHPS coating.

Field of application: the results of the work can be used to develop heat-resistant protective coatings on molybdenum alloys for parts operating at elevated temperatures.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	8
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	10
1.1 Мікроструктура та механізми росту покриттів шлікерного спікання (SS)	10
1.2 Закономірності окиснення та механізм деградації SS-покриттів	13
1.3 Мікроструктура та механізми росту покриттів плазмового напилення	16
1.4 Закономірності окиснення та механізм деградації плазмових покриттів	20
1.5 Мікроструктура та механізми росту покриттів хімічного осадження з парової фази (CVD).....	23
1.6 Закономірності окиснення та механізм деградації CVD-покриттів	26
1.7 Мікроструктура та механізми росту покриттів осадженням з рідкої фази	29
1.8 Закономірності окиснення та механізм деградації рідкофазних покриттів	33
1.9 Перспективи застосування молібденових сплавів	35
1.10 Висновки до розділу 1	35
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	37
2.1 Матеріали дослідження.....	37
2.2 Методика нанесення покриттів.....	37
2.3 Мікроструктурний та дюрOMETричний аналізи	39
2.4 Рентгенофазовий аналіз	40
2.5 Мікрорентгеноспектральний аналіз	42
2.6 Дослідження на жаростійкість	42
2.7 Висновок до розділу 2	43
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ	44
3.1 Висновки до розділу 3	52
РОЗДІЛ 4 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА.....	54
4.1 Науково-технічна актуальність роботи.....	54
4.2 Розрахунок витрат на проведення дослідження	55
4.2.1 Витрати на оплату праці	55
4.2.2 Єдиний соціальний внесок	57

4.2.3 Витрати на матеріали для проведення дослідження	58
4.2.4 Витрати на енергоносії для проведення дослідження	59
4.2.5 Витрати на спеціальне обладнання	60
4.2.6 Витрати на послуги сторонніх організацій	60
4.2.7 Витрати на службові відрядження	60
4.2.8 Інші прямі невраховані витрати	60
4.2.9 Накладні витрати	61
4.2.10 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми.....	62
4.3 Науково-технічна ефективність НДР	63
4.4 Висновки до розділу 4	66
РОЗДІЛ 5 ОХОРОНА ПРАЦІ	67
5.1 Правові та організаційні основи охорони праці	67
5.2 Аналіз параметрів приміщення	68
5.3 Аналіз мікроклімату в робочій зоні	70
5.4 Аналіз освітленості робочого місця	71
5.5 Аналіз впливу інфрачервоного випромінювання та високих температур	71
5.6 Аналіз забрудненості повітря робочої зони	72
5.6.1 Розрахунок місцевої витяжної вентиляції	73
5.7 Аналіз шуму та вібрації	75
5.8 Електробезпека	76
5.9 Пожежна безпека	77
5.10 Висновки до розділу 5	79
ВИСНОВКИ	81
CONCLUSIONS	83
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	85

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

TZM – молібденовий сплав, легований титаном, цирконієм і вуглецем;

PHPS – полігідросилозан;

SS – шлікерне спікання;

CVD – хімічне осадження з парової фази;

YSZ – діоксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію;

MAO – мікродугове оксидування;

SEM – растрова електронна мікроскопія;

BSE – режим зворотно розсіяних електронів;

EDS – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія;

PCMA – рентгеноспектральний мікроаналіз;

XRD – рентгеноструктурний аналіз / рентгенівська дифракція;

PEM – растровий електронний мікроскоп.

ВСТУП

Молібден і сплави на його основі належать до перспективних високотемпературних конструкційних матеріалів завдяки високій температурі плавлення, жароміцності, опору повзучості, а також високій електричній і тепловій провідності. Завдяки цим властивостям вони застосовуються в аерокосмічній галузі, оборонній промисловості, електроніці та інших сферах, де матеріали працюють в умовах екстремального нагрівання [1-3].

Основним обмеженням використання молібденових сплавів є їхня низька стійкість до окиснення. У діапазоні (400–800) °С для них характерне пестингове окиснення, а за температур вище 1000 °С відбувається інтенсивне утворення та випаровування оксидів, що призводить до швидкої деградації матеріалу [4-7]. Для підвищення жаростійкості застосовують два основні підходи: легування та нанесення захисних покриттів.

Легування може покращувати окремі властивості молібденових сплавів, однак не завжди забезпечує оптимальне поєднання механічної міцності та окиснювальної стійкості. Зокрема, сплави системи Mo-Si-B характеризуються задовільною жаростійкістю, проте мають обмежену тріщиностійкість, а перспективні сплави системи Mo-Ti-Si-B потребують подальшого дослідження. У зв'язку з цим більш доцільним напрямом вважається формування захисних покриттів, які дають змогу підвищити стійкість матеріалу до високотемпературного окиснення без суттєвого погіршення його механічних характеристик [8].

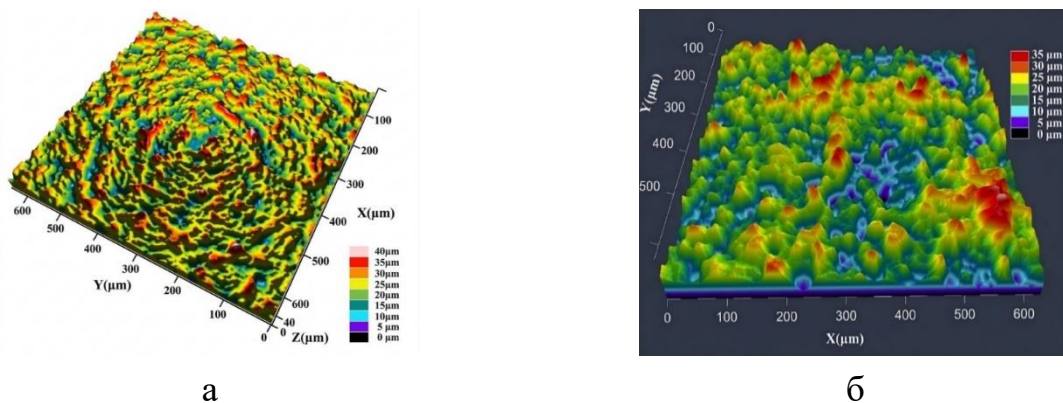
РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Мікроструктура та механізми росту покриттів шлікерного спікання (SS)

Технологія шлікерного спікання ґрунтується на приготуванні суспензії з порошку сплаву або силіциду, зв'язувальної речовини та органічного розчинника. Отриману суміш наносять на поверхню молібденового сплаву, після чого проводять термічну обробку у вакуумі або в атмосфері аргону. У результаті взаємодії компонентів шлікера з підкладкою формується захисне силіцидне покриття, міцно з'єднане з основою [9, 10].

Фазовий склад, товщина, морфологія та механічні властивості таких покриттів значною мірою залежать від складу шлікерної суміші, розміру частинок порошку, температури й тривалості спікання. Зменшення розміру частинок сприяє формуванню дрібнозернистої структури покриття, однак висока температура обробки може зумовлювати підвищену шорсткість поверхні (рис. 1.1).



а – Si-Mo; б – Si-Mo-5YSZ [8]

Рисунок 1.1 – Шорсткість поверхні покриттів, отриманих методом шлікерного спікання

У більшості досліджень шлікерні покриття на сплаві TZM мають зовнішній шар на основі MoSi_2 або MoSi_2 -композицій і тонкий перехідний шар, збагачений фазою Mo_5Si_3 [8]. Основні дані щодо складу шлікерних сумішей, фазового складу сформованих покриттів та їхніх структурних особливостей узагальнено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Технологічні параметри формування, склад та властивості шлікерних покриттів на сплаві TZM [8]

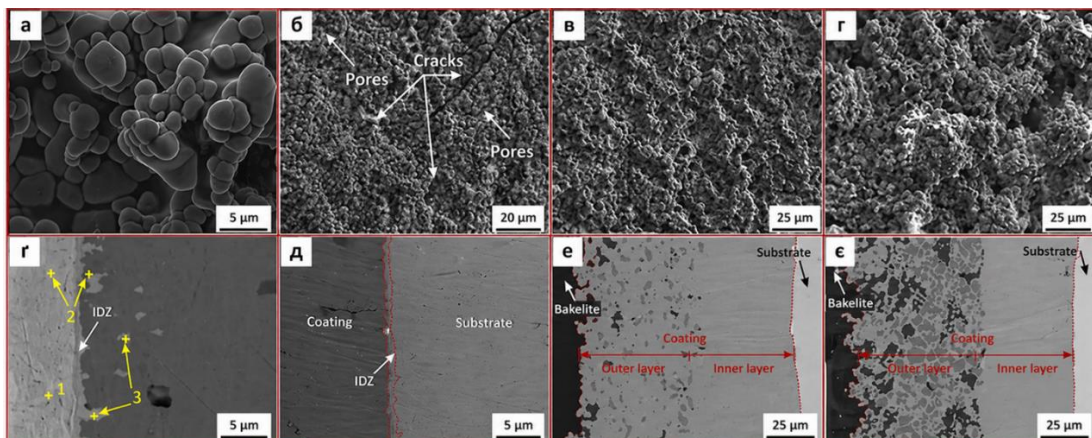
Склад шлікерної суміші	Сформоване покриття	Основна характеристика
75Si-10Mo-15Ti	Зовнішній шар MoSi_2 , $(\text{Mo},\text{Ti})\text{Si}_2$; перехідний шар $(\text{Mo},\text{Ti})_5\text{Si}_3$	Дрібнозернисте силіцидне покриття із зернами (1–5) мкм. Перехідний шар тонкий, близько 1 мкм.
60Si-30Mo-10YSZ	Зовнішній шар MoSi_2 , ZrSi_2 , SiO_2 ; перехідний шар Mo_5Si_3	Покриття з модифікуванням YSZ. Має дрібнозернисту структуру, але поверхня залишається шорсткою.
10-20Si у зв'язувальній системі MEK–PVB	Зовнішній шар MoSi_2 ; перехідний шар Mo_5Si_3	Покриття має товстіший перехідний шар, близько 5 мкм, міцність зчеплення 25 МПа та твердість 2,00 ГПа.
69,5Si-30Mo-0,5PVB	Зовнішній шар MoSi_2 ; перехідний шар Mo_5Si_3	Формується силіцидне покриття з перехідною зоною Mo_5Si_3 . Розмір зерен становить (2–4) мкм.

Згідно з таблицею 1.1, незалежно від складу шлікерної суміші, основним захисним компонентом більшості покриттів є фаза MoSi_2 , а на межі з підкладкою формується перехідний шар Mo_5Si_3 або $(\text{Mo},\text{Ti})_5\text{Si}_3$. Саме така будова забезпечує

дифузійний зв'язок між покриттям і молібденовою основою. Водночас введення модифікувальних компонентів, зокрема Ti або YSZ, дає змогу змінювати фазовий склад покриття та покращувати його структурну стабільність.

Актуальність цього підходу підтверджують сучасні дослідження шлікерних MoSi_2 -покриттів на TZM-сплавах, у яких підвищення жаростійкості пов'язують із формуванням захисної оксидної плівки на основі SiO_2 - $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ [11].

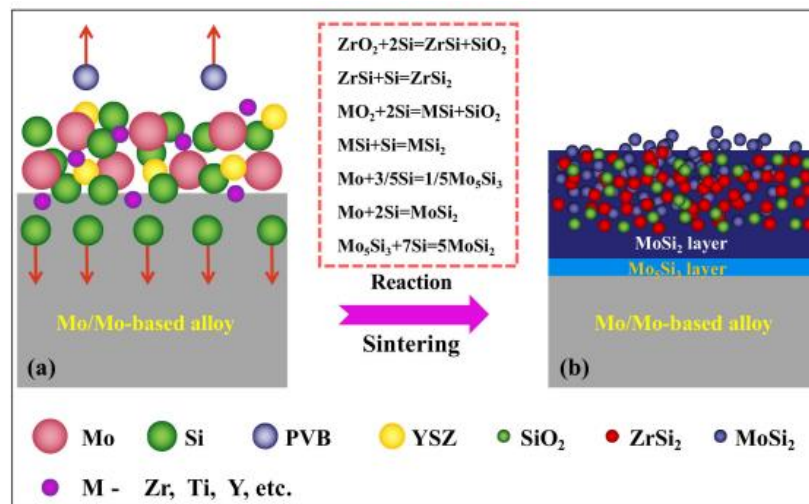
Характерною особливістю шлікерних покриттів є наявність мікротріщин і пор на поверхні, що добре простежується на рисунку 1.2. Їх утворення пов'язане з випаровуванням флюсу, органічного розчинника та зв'язувальної речовини під час спікання, а також із термічною усадкою при високих температурах [12] (рис. 1.2, а-г). Водночас внутрішні шари покриття залишаються достатньо щільними, а на межі «покриття–підкладка» утворюється зона взаємодифузії. За даними EDS-аналізу, співвідношення $\text{Mo}:\text{Si}$ у цій зоні наближається до 5:3, що вказує на наявність шару Mo_5Si_3 (рис. 1.2, г, д). Це пояснюється поступовим зниженням концентрації кремнію в процесі його дифузії вглиб підкладки [13].



а, г – покриття $\text{MoSi}_2/(\text{Mo,Ti})\text{Si}_2$; б, д – покриття Si-Mo; в, е – покриття Si-Mo-5YSZ; г, є – покриття Si-Mo-10YSZ [8]

Рисунок 1.2 – Морфологія поверхні (а–г) та мікроструктура поперечних перерізів (г–є) шлікерних покриттів різного складу

Механізм формування шлікерних покриттів наведено на рисунку 1.3. У процесі термічної обробки кремній дифундує вглиб молибденової підкладки, унаслідок чого спочатку формується зовнішній шар MoSi_2 . У міру зменшення концентрації кремнію в напрямку до основи утворюється тонкий перехідний шар, представлений переважно фазою Mo_5Si_3 , іноді з домішками Mo_3Si . Для оптимізації структури покриття до складу шлікерної суміші вводять модифікувальні елементи, зокрема Zr, Ti або Y [14-16].



а – склад суміші та закономірності дифузії; б – структура покриття після спікання [9, 10]

Рисунок 1.3 – Схема формування шлікерного покриття на молибденових сплавах

1.2 Закономірності окиснення та механізм деградації SS-покриттів

Під час високотемпературного окиснення SS-покриттів на їхній поверхні формується оксидний шар, основним захисним компонентом якого є SiO_2 . У процесі окиснення товщина покриття може збільшуватися внаслідок об'ємного розширення продуктів реакції та зміщення межі розділу між покриттям і підкладкою. Водночас шар MoSi_2 поступово витрачається на формування оксидної плівки, а перехідна зона, збагачена фазою Mo_5Si_3 , збільшується

внаслідок подальшої взаємодифузії компонентів [8]. Основні зміни структури SS-покриттів після окиснення узагальнено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Структурні зміни та приріст маси шлікерних покриттів на сплаві TZM після окиснення [8]

Покриття до окиснення	Умови окиснення	Основні зміни після окиснення	Приріст маси, мг·см ⁻²
Внутрішній шар MoSi ₂ -(Mo,Ti)Si ₂ ; перехідний шар (Mo,Ti) ₅ Si ₃	1600 °С, 5 год	Формується оксидний шар SiO ₂ , Mo ₅ Si ₃ , TiO ₂ ; перехідний шар Mo ₅ Si ₃ значно потовщується.	4
Внутрішній шар MoSi ₂ -ZrSi ₂ -SiO ₂ ; перехідний шар Mo ₅ Si ₃	1725 °С, 6 год	Утворюється оксидний шар SiO ₂ , ZrO ₂ , ZrSiO ₄ ; структура оксидної плівки ущільнюється.	1
Внутрішній шар MoSi ₂ ; перехідний шар Mo ₅ Si ₃	1000 °С, 5 год	Зміна маси є незначною, що свідчить про відносну стабільність покриття за цих умов.	Незначний
Внутрішній шар MoSi ₂ ; перехідний шар Mo ₅ Si ₃	1650 °С, 4 год	Формується шар SiO ₂ ; товщина шару MoSi ₂ зменшується, а перехідний шар Mo ₅ Si ₃ збільшується.	5 × 10 ⁻¹

Під час окиснення SS-покриттів основні структурні зміни пов'язані з формуванням захисного оксидного шару та поступовим витрачанням силіцидної фази MoSi₂ (табл. 1.2). У процесі високотемпературної витримки частина

кремнію витрачається на утворення SiO_2 , а внаслідок подальшої взаємодифузії між покриттям і підкладкою збільшується товщина перехідного шару Mo_5Si_3 . Саме тому після окиснення покриття набуває більш вираженої шаруватої будови.

Ефективність захисту значною мірою залежить від щільності та цілісності оксидної плівки. Якщо на поверхні формується суцільний шар SiO_2 , він обмежує доступ кисню до молібденової основи та сповільнює подальше окиснення. Натомість наявність пор, тріщин або нерівномірного оксидного шару полегшує проникнення кисню вглиб покриття й прискорює його деградацію. Схематично механізм високотемпературного окиснення шлікерних покриттів наведено на рисунку 1.4.

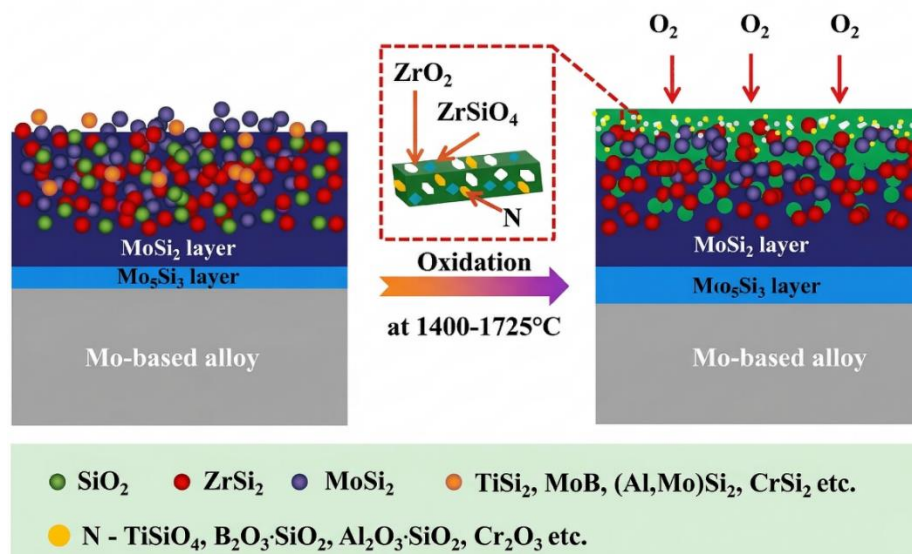
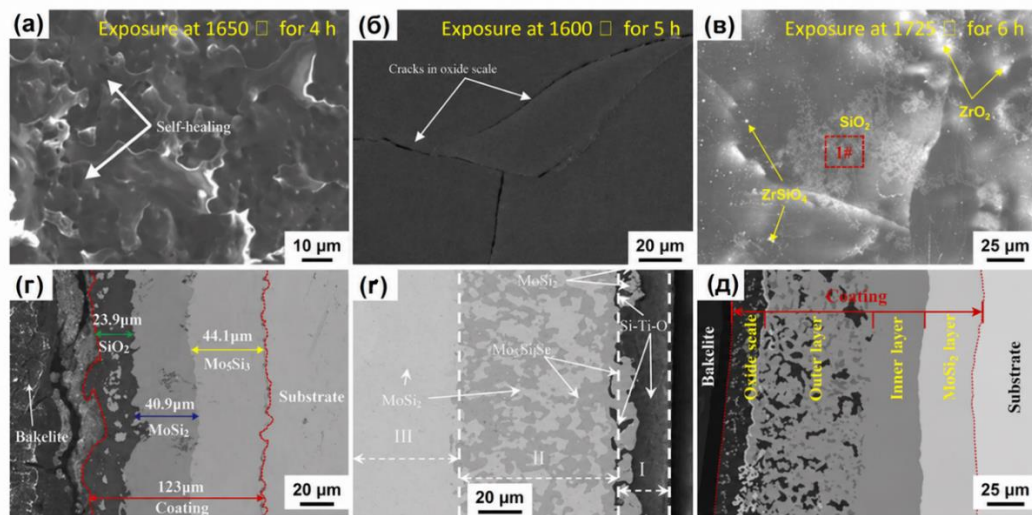


Рисунок 1.4 – Схема механізму високотемпературного окиснення шлікерних покриттів на молібденових сплавах [8]

Порівняння різних типів SS-покриттів показує, що монофазне покриття MoSi_2 має нижчу окиснювальну стійкість порівняно з композиційними покриттями. Після окиснення його поверхня характеризується нерівномірністю, підвищеною пористістю та значною кількістю дефектів. Введення Ti сприяє ущільненню покриття, однак повністю не усуває утворення тріщин, що може бути пов'язано з кристалізацією SiO_2 у форму кристобаліту та супутніми об'ємними змінами [12, 17].

Найкращі результати серед розглянутих систем демонструють композиційні покриття, модифіковані YSZ. У таких покриттях частинки ZrO_2 та $ZrSiO_4$ рівномірно розподіляються в оксидній плівці, сприяючи її ущільненню та підвищенню структурної однорідності [8]. Морфологію поверхні та мікроструктуру SS-покриттів після високотемпературного окиснення наведено на рисунку 1.5.



а, г – чисте покриття $MoSi_2$; б, г – покриття $MoSi_2-(Mo,Ti)Si_2$; в, д – покриття Si-Mo-10YSZ [8]

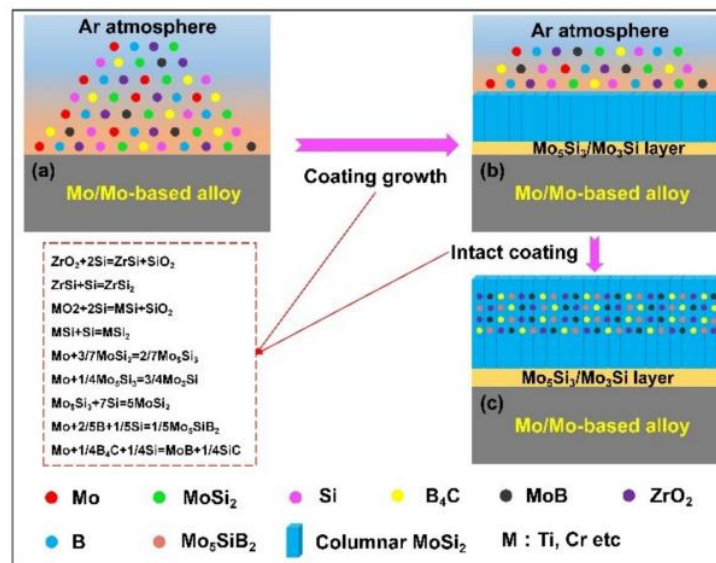
Рисунок 1.5 – Морфологія поверхні (а–в) та мікроструктура поперечних перерізів (г–д) шлікерних покриттів після високотемпературного окиснення

1.3 Мікроструктура та механізми росту покриттів плазмового наплення

Плазмове наплення належить до методів термічного нанесення покриттів і широко застосовується для формування захисних шарів на молібдені та його сплавах. Суть методу полягає в тому, що робочий газ, наприклад Ar, H_2 , N_2 або їхні суміші, іонізується електричною дугою з утворенням високотемпературного плазмового потоку. У цьому потоці порошок матеріал розплавляється або

переходить у напіврозплавлений стан, після чого з великою швидкістю осаджується на поверхні підкладки, формуючи покриття [18].

Для антиокиснювального захисту молібденових сплавів найчастіше застосовують повітряне плазмове напилення, плазмово-дугове напилення та іскрове плазмове спікання. Як вихідні матеріали використовують Si, Mo, MoSi₂, MoB, B₄C, ZrO₂ та інші компоненти. Під час високотемпературної обробки частинки силіцидів закріплюються на поверхні підкладки, а кремній дифундує вглиб молібденової основи. Унаслідок цього між зовнішнім шаром покриття та підкладкою формується перехідна зона, збагачена фазою Mo₅Si₃ [19-21]. Схему росту силіцидного покриття при плазмовому напиленні наведено на рисунку 1.6.



а – стан до напилення; б – початкова стадія формування шарів; в – структура сформованого покриття [8]

Рисунок 1.6 – Схема механізму росту силіцидного покриття при плазмовому напиленні

Властивості плазмових покриттів значною мірою залежать від складу напилюваного матеріалу та умов подальшої термічної обробки (табл. 1.3). Чисті силіцидні покриття на основі MoSi₂ можуть характеризуватися підвищеною пористістю та недостатньою міцністю зчеплення з підкладкою, особливо якщо перехідний шар між покриттям і основою є слабо вираженим або відсутнім.

Водночас введення бору, цирконію, боридних або карбідних фаз сприяє підвищенню твердості, зменшенню пористості та покращенню структурної стабільності покриття [19-21].

Таблиця 1.3 – Узагальнена характеристика плазмових антиокисних покриттів на молібдені та його сплавах [8, 19-21]

Напилюваний матеріал	Сформоване покриття	Основна характеристика
1	2	3
MoSi ₂	Внутрішній шар MoSi ₂ , Mo ₅ Si ₃	Покриття має високу пористість і низьку міцність зчеплення з підкладкою.
Si, Mo, B	Внутрішній шар Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃ , Mo ₅ SiB ₂	Додавання бору сприяє зменшенню пористості та підвищенню твердості покриття.
MoSi ₂	Внутрішній шар MoSi ₂ ; перехідний шар Mo ₅ Si ₃	Формується силіцидне покриття з перехідним шаром Mo ₅ Si ₃ .
MoSi ₂ , ZrO ₂ , MoB	Внутрішній шар MoSi ₂ , ZrO ₂ , MoB, Mo ₅ Si ₃ ; перехідний шар Mo ₅ Si ₃	Композитне покриття має кращу структурну стабільність порівняно з чистим MoSi ₂ .
Si на сплаві TZM	Внутрішній шар MoSi ₂ ; перехідний шар Mo ₅ Si ₃	Після додаткової термічної обробки формується градієнтне покриття з вищою міцністю зчеплення.

Продовження таблиці 1.3

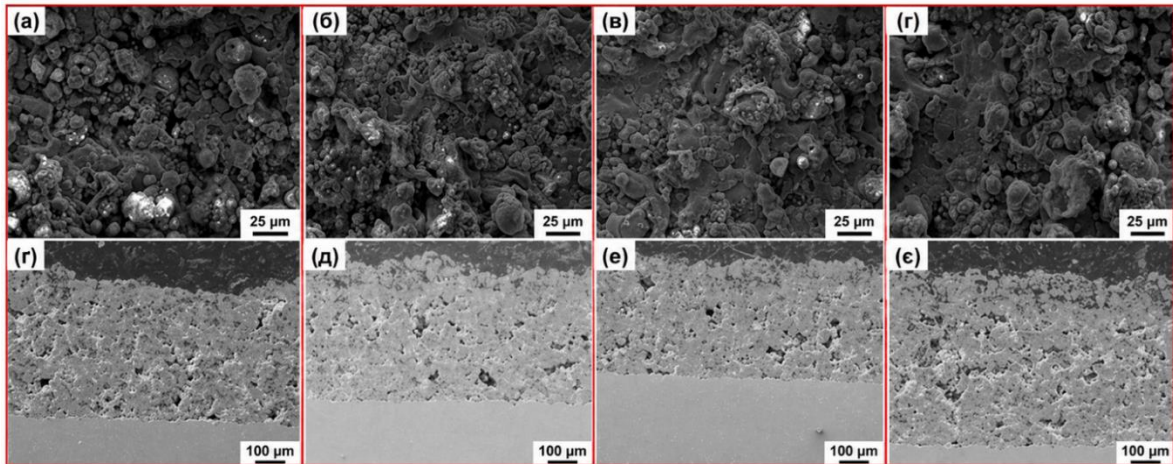
1	2	3
В ₄ С на сплаві TZM	Внутрішній шар Мо ₂ ВС; перехідний шар МоВ	Покриття має високу твердість завдяки утворенню боридних і карбідних фаз.

Властивості плазмових покриттів значною мірою залежать від складу напилюваного матеріалу та умов подальшої термічної обробки (табл. 1.3). Чисті силіцидні покриття на основі МоSi₂ можуть характеризуватися підвищеною пористістю та недостатньою міцністю зчеплення з підкладкою, особливо якщо перехідний шар між покриттям і основою є слабо вираженим або відсутнім. Водночас введення бору, цирконію, боридних або карбідних фаз сприяє підвищенню твердості, зменшенню пористості та покращенню структурної стабільності покриття [19-21].

Мікроструктура покриттів, отриманих методом плазмового напилення, наведена на рисунку 1.7. Для таких покриттів характерна шорстка поверхня з великою кількістю пор і сферичних частинок. Останні утворюються внаслідок розбризування розплавлених крапель під час їхнього зіткнення з поверхнею покриття, подальшого повторного осадження та охолодження. У поперечному перерізі плазмові покриття часто мають нерівномірну щільність і містять пори різного розміру, що пов'язано з неоднорідністю порошкових частинок, різним ступенем їх розплавлення та захопленням залишкового газу під час напилення [22, 23].

На якість плазмових покриттів суттєво впливають технологічні параметри процесу, зокрема потужність плазмотрона, витрата плазмоутворювального газу, дистанція напилення та швидкість подачі порошку. За даними Wang et al. [19], збільшення потужності плазмотрона або зменшення витрати аргону може сприяти підвищенню мікротвердості покриття та зменшенню його пористості.

Отже, ефективність плазмового напилення визначається не лише складом вихідного матеріалу, а й оптимізацією режимів нанесення.



а, г – зразок MSi-1; б, д – зразок MSi-2; в, е – зразок MSi-3; г, є – зразок MSi-4 [19]

Рисунок 1.7 – Морфологія поверхні (а–г) та мікроструктура поперечних перерізів (г–є) плазмових покриттів MoSi_2 на молібдені, отриманих за різних технологічних режимів

1.4 Закономірності окиснення та механізм деградації плазмових покриттів

Під час високотемпературного окиснення плазмових покриттів на їхній поверхні формується оксидний шар, основним захисним компонентом якого є SiO_2 . Утворення цієї плівки обмежує доступ кисню до молібденової основи та зменшує інтенсивність формування легких оксидів молібдену. Водночас наявність пор, тріщин і нерівномірної структури, характерна для плазмових покриттів, може прискорювати проникнення кисню вглиб покриття та сприяти його поступовій деградації [19, 20].

Згідно з таблицею 1.4, під час окиснення більшість плазмових покриттів характеризується приростом маси, що пов'язано з утворенням оксидних продуктів на поверхні. Основним захисним компонентом таких покриттів є SiO_2 , який формується внаслідок окиснення силіцидних фаз і частково заповнює пори та тріщини в покритті. Водночас наявність дефектів, характерних для плазмового

напилення, може полегшувати проникнення кисню вглиб покриття та прискорювати його деградацію.

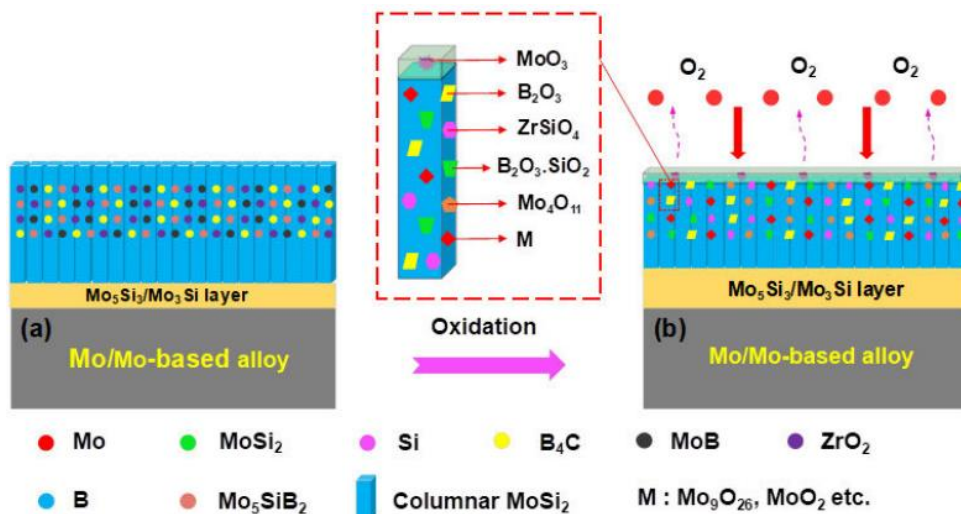
Таблиця 1.4 – Структурні зміни та приріст маси плазмових покриттів на молібдені та його сплавах після окиснення [8, 19-21]

Покриття до окиснення	Умови окиснення	Основні зміни після окиснення	Зміна маси, $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$
Внутрішній шар MoSi_2 , Mo_5Si_3	1200 °С, 25 год	На поверхні формується шар SiO_2 ; зберігаються шари MoSi_2 і Mo_5Si_3 .	2
Внутрішній шар Mo_3Si , Mo_5Si_3 , Mo_5SiB_2 ; перехідний шар Mo_{ss} , Mo_3Si , Mo_5SiB_2	1300 °С, 30 год	Утворюються SiO_2 , B_2O_3 і MoO_2 ; структура покриття частково окиснюється.	8
Внутрішній шар MoSi_2 ; перехідний шар Mo_5Si_3	1400 °С, 80 год	Покриття зазнає руйнування за тривалої високотемпературної витримки.	Руйнування
Внутрішній шар MoSi_2 , ZrO_2 , MoB , Mo_5Si_3 ; перехідний шар Mo_5Si_3	1400 °С, 80 год	Формується щільна оксидна плівка $\text{SiO}_2\text{-ZrSiO}_4$, яка перешкоджає дифузії кисню.	4×10^{-2}
Внутрішній шар MoSi_2 ; перехідний шар Mo_5Si_3	1000 °С, 50 год	Формується шар SiO_2 ; перехідний шар Mo_5Si_3 потовщується.	1
Внутрішній шар Mo_2BC ; перехідний шар MoB , Mo_2B	1000 °С, 1 год	Утворюється шар B_2O_3 ; через утворення легких продуктів спостерігається втрата маси.	-12

Особливу поведінку демонструє покриття Mo_2BC , для якого після окиснення спостерігається не приріст, а втрата маси. Це пояснюється взаємодією вуглецю з киснем і утворенням леткого CO , швидкість випаровування якого перевищує швидкість накопичення оксидного шару [21].

Отже, масова зміна покриття залежить не лише від температури та тривалості окиснення, а й від фазового складу покриття.

Загальний механізм окиснення плазмових покриттів наведено на рисунку 1.8. У процесі високотемпературної витримки на поверхні поступово формується оксидна плівка, тоді як силіцидний шар частково витрачається. Одночасно об'ємне розширення продуктів окиснення та випаровування летких оксидів можуть посилювати дефектність поверхневого шару, що зрештою призводить до руйнування покриття.

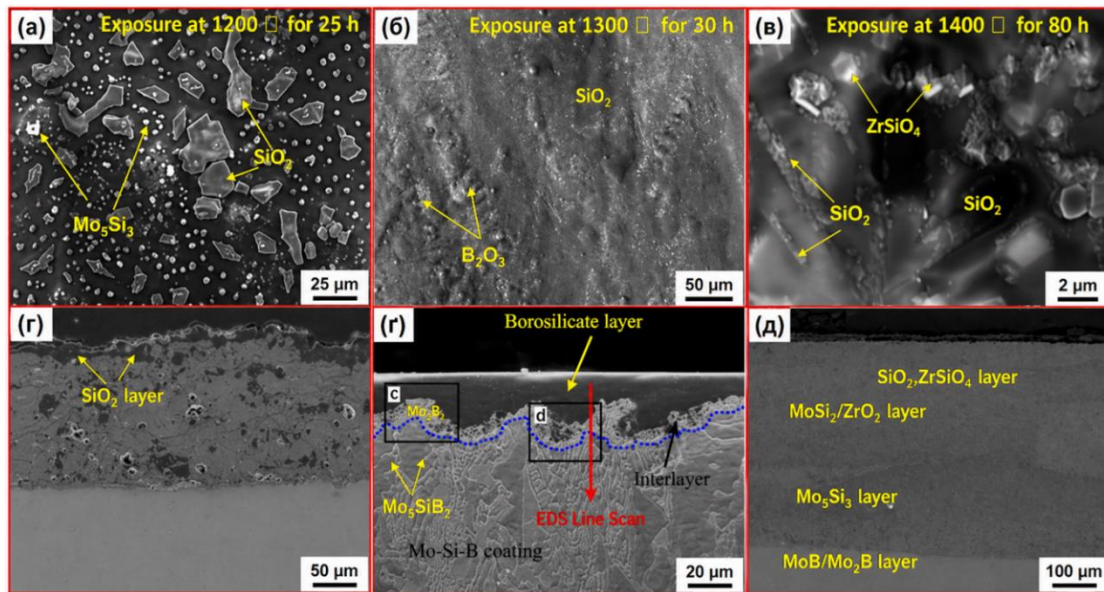


а – структура до окиснення; б – структура після окиснення [19, 20]

Рисунок 1.8 – Схема механізму окиснення плазмових покриттів на молібденових сплавах

Порівняння різних систем показує, що чисте покриття MoSi_2 має нижчу стійкість до тривалого високотемпературного окиснення порівняно з композиційними покриттями. Зокрема, за температури $1400\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 80 годин воно зазнає руйнування, тоді як композитне покриття $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoB}$ зберігає

щільну структуру та демонструє мінімальний приріст маси [20]. Це пов'язано з формуванням суцільної оксидної плівки, що складається з SiO_2 і ZrSiO_4 та ефективно перешкоджає подальшій дифузії кисню (рис. 1.9) [24].



а, г – чисте покриття MoSi_2 [19]; б, г – покриття Mo-Si-B [5]; в, д – композитне покриття $\text{MoSi}_2\text{-MoB-ZrO}_2$ [20]

Рисунок 1.9 – Морфологія поверхні (а–в) та мікроструктура поперечних перерізів (г–д) плазмових покриттів після високотемпературного окиснення

1.5 Мікроструктура та механізми росту покриттів хімічного осадження з парової фази (CVD)

Метод хімічного осадження з парової фази ґрунтується на взаємодії газоподібних реагентів із поверхнею твердої підкладки, унаслідок чого на ній формується твердий захисний шар. Для молібдену та його сплавів CVD застосовують для одержання силіцидних, карбідних, нітридних, боридних і вольфрамових покриттів, які здатні підвищувати окиснювальну стійкість матеріалу [25, 26].

Технологічні режими та склад CVD-покриттів на молібдені узагальнено в таблиці 1.5. У таких процесах водень найчастіше використовують як газ-носії, а

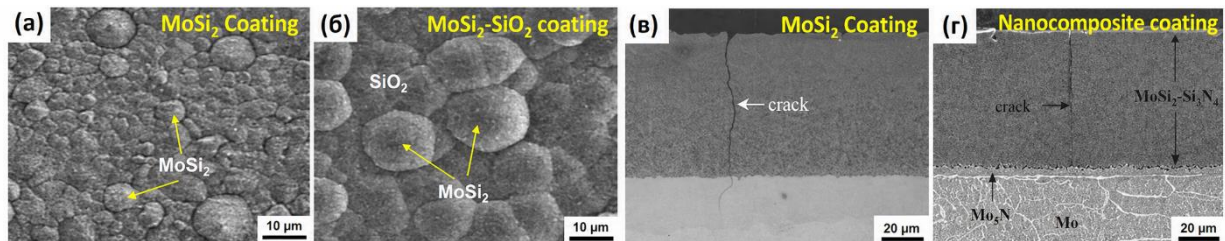
джерелами активних елементів можуть бути SiCl_4 , NH_3 , CH_4 , BCl_3 , TiCl_4 та інші газоподібні сполуки. Склад газової суміші, температура і тривалість осадження визначають фазовий склад, товщину та механічні властивості сформованого покриття [27-29].

Методом CVD можна формувати на поверхні молібдену покриття різного фазового складу (табл. 1.5): силіцидні, нітридно-силіцидні, карбідно-силіцидні, боридні та вольфрамові. Склад газової суміші визначає тип захисного шару та характер перехідної зони між покриттям і підкладкою. Зокрема, під час використання SiCl_4 і H_2 формується силіцидне покриття, тоді як додавання NH_3 або CH_4 забезпечує утворення дисперсних фаз Si_3N_4 або SiC , які можуть підвищувати структурну стабільність покриття [27-29].

Таблиця 1.5 – Склад і основні характеристики CVD-покриттів на поверхні молібдену [8,27-29]

Склад газової суміші	Сформоване покриття	Основна характеристика
SiCl_4 , H_2	Зовнішній шар SiO_2 ; перехідний шар MoSi_2	Формується тонке силіцидно-оксидне покриття на поверхні молібдену.
NH_3 , SiCl_4 , H_2	Зовнішній шар MoSi_2 , Si_3N_4 ; перехідний шар Mo_2N	Наявність Si_3N_4 сприяє подрібненню структури та підвищенню стійкості до низькотемпературного окиснення.
BCl_3 , TiCl_4 , H_2	Зовнішній шар TiB_2	Покриття має високу твердість завдяки формуванню боридної фази.
WCl_2 , H_2	Зовнішній шар W	Формується вольфрамове покриття з дифузійною зоною на межі з молібденом.
CH_4 , SiCl_4 , H_2	Зовнішній шар SiC , MoSi_2 ; перехідний шар Mo_2C	Композитне покриття містить SiC , який покращує стійкість до окиснення та сприяє стабілізації структури.

Морфологію поверхні та мікроструктуру CVD-покриттів наведено на рисунку 1.10. Для таких покриттів характерна щільна й однорідна поверхня із зернистою структурою. Водночас у поперечному перерізі можуть спостерігатися вертикальні тріщини, що виникають через невідповідність коефіцієнтів термічного розширення між покриттям і молібденовою підкладкою [27-29].

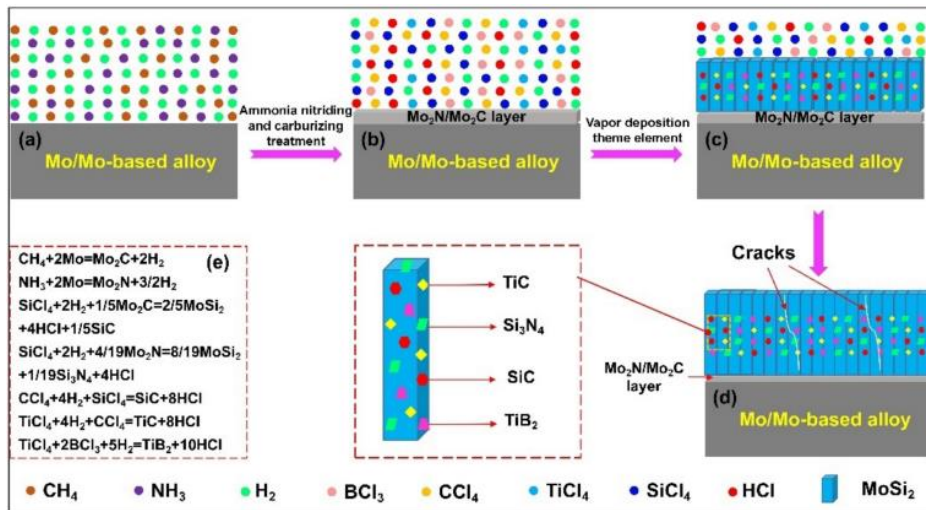


а, б – зерниста текстура поверхні; в, г – вертикальні тріщини в об’ємі покриття [8, 27–29]

Рисунок 1.10 – Морфологія поверхні та мікроструктура поперечних перерізів CVD-покриттів на молібдені

Схему формування CVD-покриттів на молібдені та його сплавах наведено на рисунку 1.11. У процесі осадження активні компоненти газової суміші розкладаються поблизу поверхні підкладки, після чого кремній або інші елементи осаджуються на молібдені та вступають з ним у дифузійну взаємодію. У результаті формується зовнішній захисний шар і перехідна зона, яка забезпечує зв’язок покриття з основою [27].

Для підвищення циклічної стійкості MoSi_2 -покриттів до низькотемпературного окиснення перед осадженням кремнію підкладку можуть піддавати азотуванню або карбюризациї. У такому випадку на поверхні спочатку утворюється тонкий шар Mo_2N або Mo_2C , який у процесі подальшого осадження кремнію частково заміщується шаром MoSi_2 з дисперсно розподіленими частинками Si_3N_4 або SiC . Наявність таких дисперсних фаз сприяє подрібненню зерен MoSi_2 і покращує механічні та окиснювальні властивості покриття [8,28,29].



а–г – стадії дифузійної взаємодії та заміщення фаз; д – рівняння хімічних реакцій процесу синтезу [8]

Рисунок 1.11 – Схема механізму формування CVD-покриттів на молібдені та його сплавах

1.6 Закономірності окиснення та механізм деградації CVD-покриттів

Окиснювальна поведінка CVD-покриттів значною мірою залежить від їхнього фазового складу, щільності, наявності тріщин і здатності формувати стабільну захисну оксидну плівку. Більшість досліджень для таких покриттів стосується низькотемпературного окиснення в інтервалі (500–1000) °С. Після окиснення в структурі покриттів зазвичай формуються оксидний, проміжний і перехідний шари [8, 27-29].

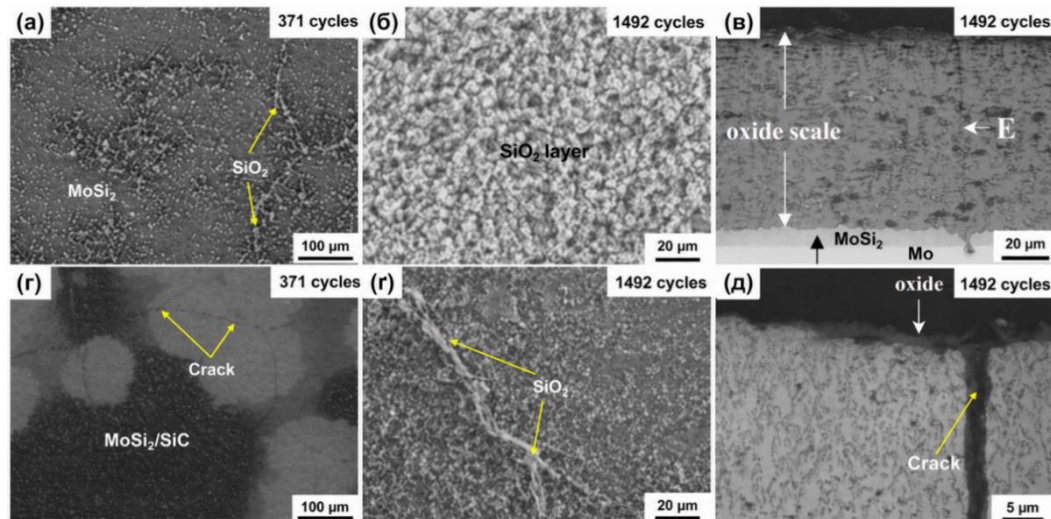
Найменший приріст маси спостерігається для нанокompозитного покриття $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ (табл. 1.6), що свідчить про його вищу стійкість до тривалого низькотемпературного циклічного окиснення. Це пов'язано з тим, що частинки SiC окиснюються переважно перед матрицею MoSi_2 , зменшуючи інтенсивність утворення леткого MoO_3 . Крім того, CO , який утворюється під час окиснення SiC , знижує парціальний тиск кисню в системі та додатково уповільнює окиснювальний процес [29].

Таблиця 1.6 – Структурні зміни та приріст маси CVD-покриттів на молібдені після окиснення [8, 27-29]

Покриття до окиснення	Умови окиснення	Основні зміни після окиснення	Зміна маси $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$
Внутрішній шар SiO_2 ; перехідний шар MoSi_2	1000 °C, 3 год	Формуються SiO_2 і MoO_3 ; у проміжному шарі зберігаються фази MoSi_2 - Mo_5Si_3 .	12
Внутрішній шар MoSi_2 - Si_3N_4 ; перехідний шар Mo_2N	500 °C, 1492 год	Утворюються Si_2ON_2 , SiO_2 та оксиди молібдену; покриття зберігає відносну стабільність.	5×10^{-1}
Внутрішній шар TiB_2	900 °C, 6 год	Формуються TiO_2 і B_2O_3 ; приріст маси залишається низьким.	8×10^{-2}
Внутрішній шар TiB_2	450 °C, 5 год	Утворюються TiO_2 і B_2O_3 ; покриття демонструє незначну зміну маси.	3×10^{-2}
Внутрішній шар W; перехідний шар W/Mo	-	Дані щодо окиснення не наведено.	-
Внутрішній шар MoSi_2 - SiC ; перехідний шар Mo_2C	500 °C, 1492 год	Формуються SiO_2 та оксиди молібдену; шар MoSi_2 - SiC зберігає цілісність.	1×10^{-2}

Еволюцію мікроструктури CVD-покриттів під час циклічного окиснення при 500 °C наведено на рисунку 1.12. На початковій стадії кисень активно проникає через дефектні ділянки поверхні, зокрема тріщини та пори, де відбувається утворення гранульованого SiO_2 . Зі збільшенням кількості циклів оксидний шар поширюється вздовж тріщин і поступово вкриває поверхню

покриття. Для звичайного MoSi_2 -покриття це супроводжується значним потовщенням оксидного шару та зростанням пористості.

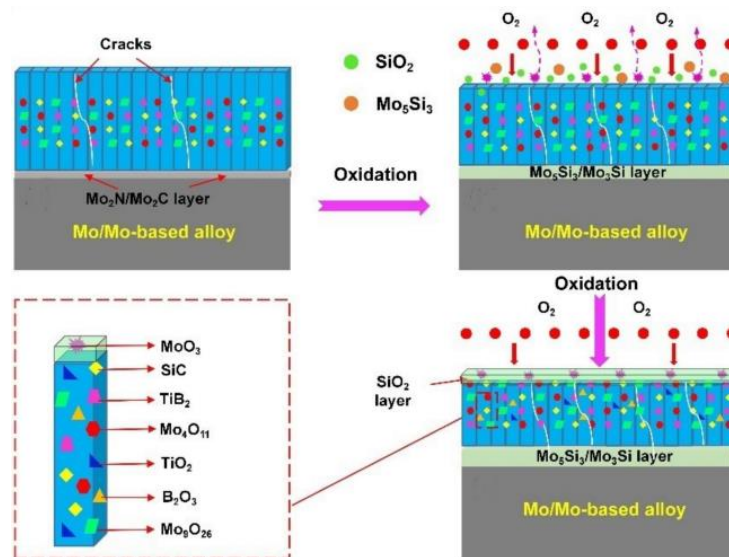


а–в – покриття MoSi_2 ; г–д – нанокompозитне покриття $\text{MoSi}_2/\beta\text{-SiC}$ [29]

Рисунок 1.12 – Морфологія поверхні та мікроструктура поперечних перерізів CVD-покриттів після циклічного окиснення при 500 °С

На відміну від звичайного MoSi_2 -покриття, нанокompозитне покриття $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ після окиснення зберігає більш цілісну поверхню, а товщина оксидного шару залишається значно меншою. Така поведінка пояснюється захисною роллю SiC , який пригнічує окиснення MoSi_2 та сприяє зменшенню кількості летких оксидів молібдену [29].

Механізм деградації CVD-покриттів наведено на рисунку 1.13. Основною причиною руйнування таких покриттів є розвиток тріщин, пов'язаний із невідповідністю коефіцієнтів термічного розширення між покриттям і молібденовою підкладкою. Під час окиснення об'ємне розширення продуктів реакції сприяє подальшому розкриттю вертикальних тріщин, через які кисень проникає вглиб покриття та прискорює його деградацію [29].



а–в – стадії розширення вертикальних тріщин і формування оксидного шару [8]

Рисунок 1.13 – Схема механізму окиснення CVD-покриттів на молібдені та його сплавах

1.7 Мікроструктура та механізми росту покриттів осадженням з рідкої фази

Технологія осадження з рідкої фази ґрунтується на термодифузійній взаємодії молібдену або його сплавів із металевим розплавом у вакуумі або інертному середовищі. У результаті на поверхні підкладки формується щільне інтерметалідне покриття, яке може виконувати функцію бар'єра проти високотемпературного окиснення [30]. Цей метод вважається перспективним для захисту тугоплавких металів, оскільки забезпечує формування покриттів із відносно гладкою поверхнею, високою щільністю та добрим зчепленням з основою [31].

Основними чинниками, що визначають структуру рідкофазних покриттів, є склад розплаву, температура та тривалість термодифузійної обробки. Зі збільшенням температури або часу витримки зазвичай зростають товщина покриття, розмір зерен і вміст насичувального елемента на поверхні [32-36]. Основні типи покриттів, отриманих методом осадження з рідкої фази, та їхні структурні особливості узагальнено в таблиці 1.7.

Для рідкофазних Si-Mo покриттів характерним є формування зовнішнього шару Si-MoSi_2 та тонкої перехідної зони $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_3\text{Si}$ (табл. 1.7). Така структура утворюється внаслідок інтенсивної дифузії кремнію в молібденову основу під час контакту підкладки з розплавом. Підвищення температури або збільшення тривалості осадження сприяє зростанню товщини покриття, зміні вмісту кремнію на поверхні та укрупненню зернистої структури [32-35].

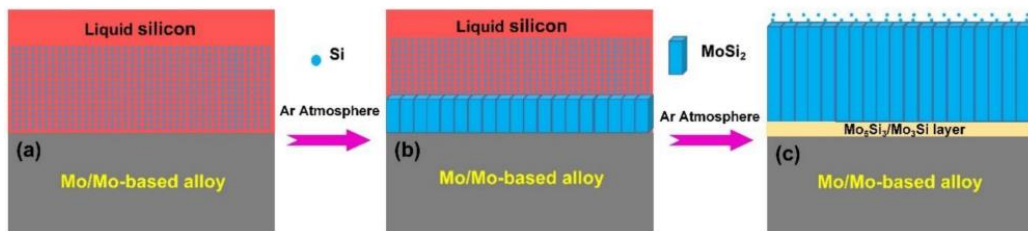
Таблиця 1.7 – Узагальнена характеристика рідкофазних покриттів на молібдені та його сплавах [32-38]

Тип покриття	Сформована структура	Основна характеристика
Si-Mo покриття на Mo	Внутрішній шар Si-MoSi_2 ; перехідний шар $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_3\text{Si}$	Формується щільне силіцидне покриття зі стовпчастими кристалами MoSi_2 . Підвищення температури та тривалості осадження збільшує товщину шару й змінює вміст Si на поверхні.
Al-Mo покриття на Mo	Внутрішній шар $\text{Al-Al}_{12}\text{Mo}$ або $\text{Al-Al}_4\text{Mo}$; перехідний шар $\text{Al}_8\text{Mo}_3\text{-Al}_4\text{Mo}$ або Al_8Mo_3	Формується алюмінідне покриття з товстим перехідним шаром. Фазовий склад залежить від температури занурення в розплав Al.
Si-Mo покриття на TZM	Внутрішній шар Si-MoSi_2 ; перехідний шар $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_3\text{Si}$	Покриття має щільну поверхню без виражених тріщин і пор. Тривалість осадження впливає на шорсткість і топографію поверхні.

Для Al-Mo покриттів характерна інша фазова будова: зовнішній шар представлений алюмінідними фазами $\text{Al-Al}_{12}\text{Mo}$ або $\text{Al-Al}_4\text{Mo}$, а перехідний шар складається з $\text{Al}_8\text{Mo}_3\text{-Al}_4\text{Mo}$ або Al_8Mo_3 . Порівняно із силіцидними покриттями,

перехідний шар у таких системах є товстішим, що свідчить про активну взаємодію алюмінію з молібденовою підкладкою [36].

Механізм формування рідкофазного покриття наведено на рисунку 1.14. Під час контакту рідкого кремнію з молібденом відбувається швидка дифузійна взаємодія, унаслідок якої на поверхні підкладки ростуть стовпчасті кристали MoSi_2 . У нижній частині покриття, де концентрація кремнію зменшується, формується тонкий перехідний шар $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_3\text{Si}$.

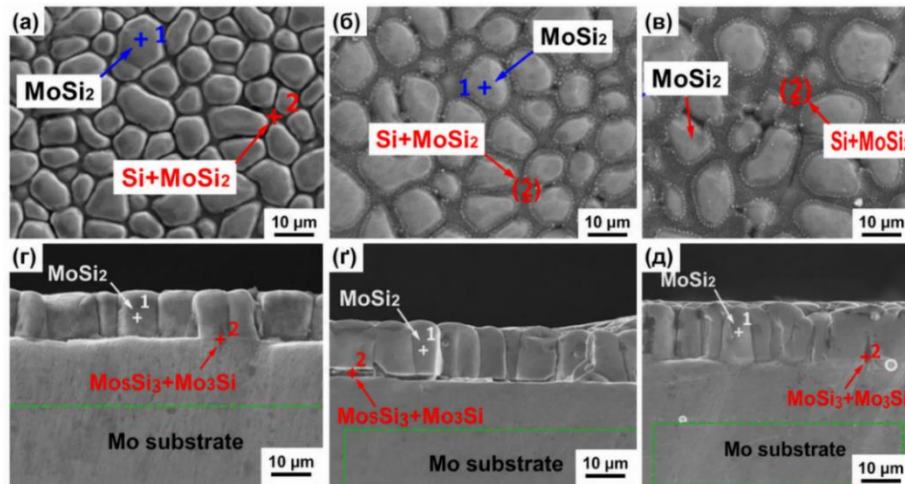


а – стан до реакції; б – початкова стадія; в – завершальна стадія формування [8]

Рисунок 1.14 – Схема механізму формування покриття на молібдені та його сплавах при осадженні з рідкої фази (Hot-Dip)

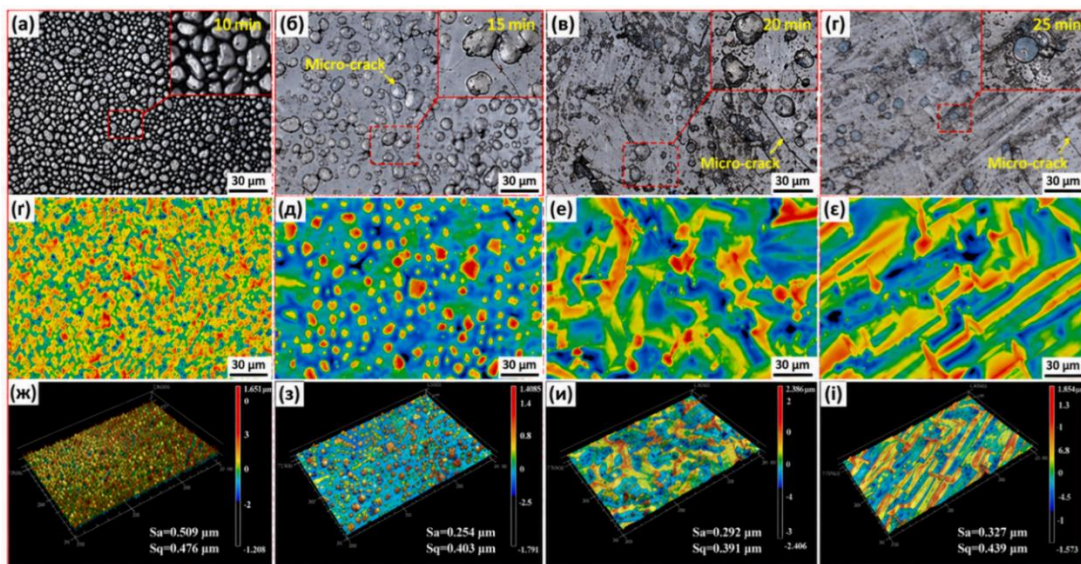
Морфологію поверхні та мікроструктуру силіцидних покриттів, отриманих методом гарячого занурення, наведено на рисунку 1.15. Такі покриття мають гладку й щільну поверхню, практично без тріщин і пор. У поперечному перерізі простежується стовпчаста будова шару MoSi_2 та тонка перехідна зона $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_3\text{Si}$, що забезпечує зв'язок покриття з молібденовою основою [34].

Окремо слід зазначити, що тривалість осадження істотно впливає на топографію поверхні Si-Mo покриттів на сплаві TZM. За даними Zhang et al. [38], шорсткість поверхні не змінюється монотонно зі збільшенням часу витримки. Найвища шорсткість спостерігається після 10 хв осадження, тоді як після (15–20) хв поверхня стає більш рівною та щільною. За тривалішого осадження на поверхні можуть з'являтися смугасті текстурні утворення, пов'язані зі зміною в'язкості кремнієвого розплаву та напрямком його течії під час охолодження. Зміни морфології, карти розподілу висот і 3D-топографію поверхні таких покриттів наведено на рисунку 1.16.



а, г – 1460 °C; б, д – 1490 °C; в, д – 1520 °C [34]

Рисунок 1.15 – Морфологія поверхні (а–в) та мікроструктура поперечних перерізів (г–д) функціонально-градієнтних покриттів Si-MoSi₂, отриманих методом гарячого занурення за різних температур при часі витримки 15 хв



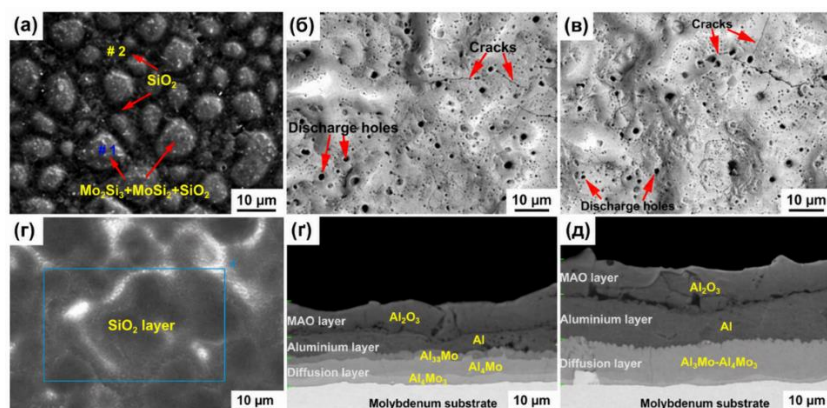
а, г, ж – 10 хв; б, д, з – 15 хв; в, е, и – 20 хв; г, е, і – 25 хв [38]

Рисунок 1.16 – Конфокальна лазерна скануюча мікроскопія (CLSM) (а–г), карти розподілу висот (г–е) та 3D-топографія поверхні (ж–і) Si-покриттів на TZM-сплаві, отриманих при 1480 °C за різної тривалості осадження

1.8 Закономірності окиснення та механізм деградації рідкофазних покриттів

Під час окиснення рідкофазних покриттів їхня захисна дія переважно пов'язана з утворенням на поверхні щільної оксидної плівки. Для Si-Mo покриттів основним захисним продуктом є SiO_2 , який обмежує доступ кисню до молибденової основи та зменшує інтенсивність утворення летких оксидів молибдену. Після окиснення при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ поверхня Si-Mo покриття залишається відносно шорсткою та містить невелику кількість пор, а в окисненому шарі присутні SiO_2 , Mo_5Si_3 і MoSi_2 [32].

За підвищення температури окиснення до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ характер поверхні змінюється: на ній формується більш рівномірна й суцільна захисна плівка SiO_2 . Це пояснюється здатністю SiO_2 до в'язкої течії за температур понад $1400\text{ }^\circ\text{C}$, завдяки чому оксидна плівка може частково заповнювати дефекти покриття та підвищувати його захисну ефективність [37]. Морфологію поверхні окиснених Si-Mo покриттів, а також мікроструктуру Al-Mo покриттів після мікродугового окисдування наведено на рисунку 1.17.

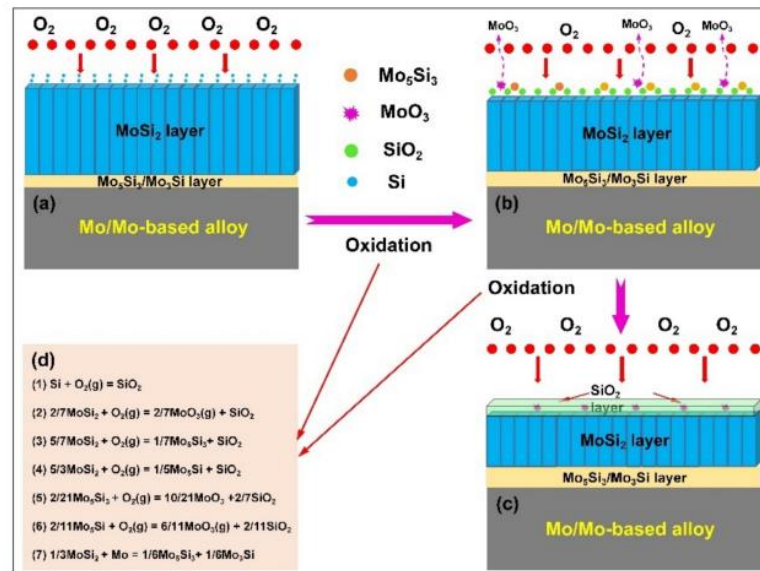


а – Si-MoSi_2 при $1200\text{ }^\circ\text{C}$; г – Si-MoSi_2 при $1600\text{ }^\circ\text{C}$; б, г – Al-Mo покриття, отримане при температурі занурення $710\text{ }^\circ\text{C}$; в, д – Al-Mo покриття, отримане при температурі занурення $750\text{ }^\circ\text{C}$ [32, 35]

Рисунок 1.17 – Морфологія поверхні окиснених Si-MoSi_2 покриттів (а, г) та мікроструктура Al-Mo покриттів після MAO-обробки (б–д)

Механізм окиснення рідкофазних Si-Mo покриттів пов'язаний із переважним окисненням кремнію. Оскільки кремній має вищу спорідненість до кисню, ніж молібден у складі силіцидної фази, на поверхні насамперед формується SiO_2 , тоді як утворення леткого MoO_3 пригнічується. Схематично структурну еволюцію таких покриттів під час окиснення наведено на рисунку 1.18.

Для Al-Mo покриттів підвищення захисних властивостей досягається за рахунок додаткового мікродугового окисдування. Після такої обробки на поверхні формується шар Al_2O_3 , який виконує бар'єрну функцію та сповільнює дифузію кисню. Багат шарова будова системи, що включає оксидний, неокиснений алюмінідний і дифузійний шари, сприяє подовженню терміну служби покриття в умовах окиснення [35].



а–в – еволюція структури до, під час і після окиснення; г – основні рівняння хімічних реакцій процесу [8]

Рисунок 1.18 – Схема механізму окиснення рідкофазних покриттів на молібдені та його сплавах

1.9 Перспективи застосування молібденових сплавів

Молібден і його сплави залишаються перспективними матеріалами для високотемпературних конструкцій завдяки високій температурі плавлення, жароміцності, опору повзучості та добрим теплофізичним властивостям. Водночас їх широке застосування обмежується низькою окиснювальною стійкістю, тому основним напрямом подальших досліджень є розроблення ефективних захисних покриттів.

Аналіз розглянутих методів показує, що кожна технологія має власні переваги й обмеження. Шлікерне спікання є простим і доступним способом отримання покриттів, однак може супроводжуватися утворенням пор і мікротріщин. Плазмове напилення забезпечує високу швидкість формування шару, проте часто призводить до підвищеної шорсткості та пористості. CVD дає змогу отримувати рівномірні покриття на виробках складної форми, але потребує тривалішого технологічного циклу. Осадження з рідкої фази забезпечує щільну й гладку структуру покриття, однак потребує подальшого дослідження довготривалої окиснювальної стійкості.

Перспективним напрямом є модифікування силіцидних покриттів додатковими елементами та фазами. Введення Ti, Zr, B, YSZ, SiC або Si₃N₄ сприяє ущільненню структури, зменшенню кількості дефектів і формуванню стабільнішої захисної оксидної плівки. Особливе значення має утворення суцільного шару SiO₂, який обмежує доступ кисню до молібденової основи та сповільнює деградацію покриття. Зокрема, перспективними є MoSi₂-покриття, модифіковані ZrB₂ або HfB₂, оскільки такі добавки сприяють самозаліковуванню тріщин і підвищують стійкість до окиснення при 1500 °C [24].

1.10 Висновки до розділу 1

Інтенсивний розвиток аерокосмічної галузі, оборонної промисловості та електроніки зумовлює зростаючий попит на молібден і сплави на його основі, які

поєднують високу температуру плавлення, жароміцність і необхідний рівень електро- та теплопровідності. Основним обмеженням їхнього застосування є низька стійкість до окиснення, зокрема схильність до «пестингового» руйнування та інтенсивного випаровування оксидів за високих температур. Найефективнішим шляхом підвищення жаростійкості цих матеріалів є нанесення захисних покриттів, яке дає змогу істотно покращити їхню окиснювальну стійкість без суттєвого погіршення механічних властивостей.

Підвищення захисних і механічних характеристик покриттів може бути досягнуте двома взаємодоповнювальними шляхами. По-перше, удосконалення технологічних режимів нанесення має забезпечити формування покриттів з рівномірним розподілом компонентів, щільною будовою та мінімальною дефектністю поверхні. По-друге, введення модифікувальних елементів і вторинних фаз у контрольованих кількостях дає змогу цілеспрямовано оптимізувати мікроструктуру покриття, уповільнити його деградацію та прискорити формування суцільної захисної оксидної плівки. Перспективним напрямом є також комбінування різних методів нанесення покриттів із взаємною компенсацією притаманних кожному з них недоліків.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Матеріали дослідження

Як об'єкт для нанесення термодифузійних покриттів було використано промислово використовуваний молібденовий сплав TZM, хімічний склад якого наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Хімічний склад молібденового сплаву [1]

Матеріал основи	Вміст елементів, % (мас.)			
	Ti	Zr	C	Mo
Молібденовий сплав	0,5	0,08	0,08	Решта

Для досліджень використовували пруток діаметром 10 мм, який був нарізаний на шайби товщиною 3 мм. Виготовлені зразки перед процесом нанесення покриттів піддавали знежиренню в етиловому спирті. Зовнішній вигляд зразків наведено на рисунку 2.1.



Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд зразків перед нанесенням покриттів

2.2 Методика нанесення покриттів

Нанесення покриттів проводили у два етапи. На першому етапі здійснювали хіміко-термічну обробку порошковим контактним методом у

жаростійких контейнерах, виготовлених з алунду. Для насичення використовували порошкову суміш такого складу, мас. %: 1 % В, 9 % Si, 3 % NH_4Cl , 77 % Al_2O_3 . Як порошкові компоненти застосовували кремній із розміром частинок <160 мкм, оксид алюмінію Al_2O_3 із розміром частинок <250 мкм та аморфний бор із розміром частинок близько 10 мкм.

Пакування контейнерів проводили в такій послідовності. На дно контейнера засипали насичувальну суміш шаром (20–30) мм, після чого її злегка ущільнювали. Далі на суміш укладали зразки так, щоб відстань між ними та стінками тигля становила не менше (15–20) мм. Герметизацію контейнерів здійснювали з використанням плавкого затвора. Для додаткового захисту та запобігання окисненню зразків під час нагрівання й ізотермічної витримки процес проводили в інертній атмосфері аргону: контейнер поміщали в трубчасту піч, після чого піч вакуумували та заповнювали аргonom.

Піч нагрівали зі швидкістю 5 °С/хв до температури 1050 °С і здійснювали ізотермічну витримку протягом 48 годин. Після завершення витримки піч охолоджували зі швидкістю 5 °С/хв, після чого контейнер витягували. Зовнішній вигляд печі при температурі ізотермічної витримки наведено на рисунку 2.2.



Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд печі при температурі ізотермічної витримки

На другому етапі на поверхню зразків наносили прекерамічне покриття методом занурення в розчин на основі полігідросилозану RHPS NN 120-20 виробництва MERCK KGaA, PM-PFM-T 64293, Darmstadt (DurExtrem), модифікованого кремнієм і бором. Для приготування суспензії використовували таке співвідношення компонентів, мас. %: 65 % полігідросилозану, 34 % кристалічного кремнію та 1 % аморфного бору.

Після витягування з розчину зразки сушили на повітрі протягом 1 години при температурі 100 °С. Далі проводили піроліз покриття в середовищі азоту при температурі 800 °С протягом 1 години. У результаті двоетапної обробки на поверхні сплаву TZM формувалося комплексне захисне покриття, що поєднує дифузійний боросиліцидний шар і зовнішній прекерамічний шар, модифікований кремнієм та бором.

2.3 Мікроструктурний та дюрOMETричний аналізи

Мікроструктурний аналіз проводили відповідно до ДСТУ 7175:2010. На першому етапі виготовляли поперечні шліфи за стандартною методикою, що включає стадії шліфування на абразивних дисках із різною зернистістю та полірування з використанням алмазних паст і оксиду хрому. Для запобігання сколюванню покриття під час виготовлення мікрошліфів зразки запресовували в графітовий бакеліт.

Мікроструктурні дослідження проводили на металографічному мікроскопі (рис. 2.3).



Рисунок 2.3 – Металографічний мікроскоп МІМ-9

Крім того, структуру покриттів досліджували методом растрової електронної мікроскопії (SEM) на мікроскопі CamScan 4D із використанням режиму зворотно розсіяних електронів (BSE).

Вимірювання товщини дифузійних шарів та їх мікротвердості проводили на приладі мікротвердомір Віккерса LHVS-1000Z з сенсорним екраном (рис. 2.4) не менш ніж в (10–15) полях зору.

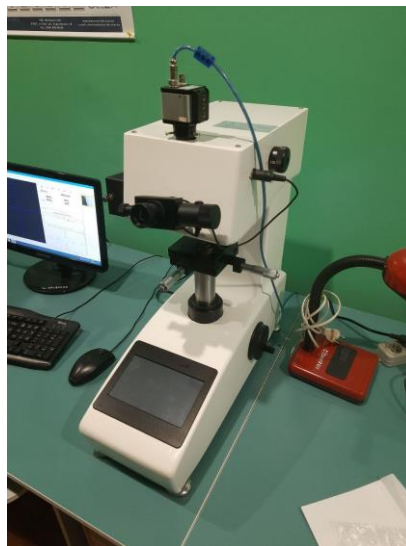


Рисунок 2.4 – Мікротвердомір Віккерса LHVS-1000Z з сенсорним екраном

2.4 Рентгенофазовий аналіз

Рентгеноструктурний фазовий аналіз – метод, суть якого полягає в аналізі рентгенівського випромінювання, яке зазнає дифракції на кристалічній ґратці досліджуваного зразка.

Розподіл інтенсивності дифрагованого кристалом рентгенівського випромінювання в оберненому просторі визначається структурою кристалу. Встановлення кристалічної будови речовини передбачає вимірювання інтенсивності дифракційних максимумів, врахувавши всі можливі чинники, що впливають на інтенсивність розсіяння. Як відомо основним рівнянням згідно якого працює цей прилад є рівняння Вульфа – Бреґга [39]:

$$2d \sin(\theta) = n \lambda, \quad (2.1)$$

де d – міжплощинна відстань;
 λ – довжина хвилі рентгенівських променів;
 θ – кут дифрагованих рентгенівських променів;
 n – ціле число.

Встановлення фазового складу досліджуваних покриттів проводили на дифрактометрі Rigaku Ultima IV (рис. 2.5) у мідному $K\alpha$ -випромінюванні ($\lambda_{K\alpha} \text{ Cu} = 0,1541841 \text{ нм}$). Розшифрування рентгенограм із визначенням фазового складу, а також розрахунок періодів кристалічних ґраток проводили з використанням пакета прикладних програм PowderCell 2.4 за методом Рітвельда, тобто методом повнопрофільного аналізу.



Рисунок 2.5 – Дифрактометр Rigaku Ultima IV

Елементний склад покриттів визначали методом рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ) CamScan 4S, оснащеного енергодисперсійною EDX-приставкою-спектрометром Link Pentafet та програмним забезпеченням INCA-200. Робочі параметри РЕМ для РСМА становили: прискорювальна напруга – 20 кВ; поглинений струм – $4,3 \times 10^{-10} \text{ А}$.

2.5 Мікрорентгеноспектральний аналіз

Хімічний склад покриттів визначали методом рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) на мікроскопі CamScan 4D із використанням режиму зворотно розсіяних електронів (BSE). Елементний склад визначали за допомогою EDS-детектора Oxford Link Pentafet 5518 із використанням програмного забезпечення INCA. Похибка визначення вмісту елементів за спектрами залежить від ділянки аналізу, часу накопичення спектра та типу елемента і становить (0,15–0,85) %. Вміст елементів у покритті та підкладці досліджували шляхом покрокового сканування електронним зондом як уздовж поперечного перерізу з кроком (1–2) мкм у напрямку росту покриття, так і за результатами локального аналізу окремих включень, виявлених у структурі покриття.

2.6 Дослідження на жаростійкість

Дослідження жаростійкості проводили масометричним методом. Для визначення маси зразків до і після окиснення використовували аналітичні ваги ML204/01, які дозволяють зважувати з точністю до 0,0001 г. Зовнішній вигляд ваг наведено на рисунку 2.6.

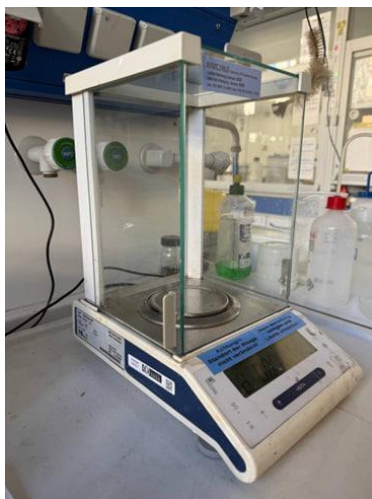


Рисунок 2.6 – Ваги аналітичні ML204/01

Жаростійкість оцінювали за зміною маси зразків після їх окиснення при температурі 800 °С впродовж від 1 години до 48 годин в умовах природної аерації. Окиснення проводили у звичайній муфельній печі LH 15/14, яка зображена на рисунку 2.7. Швидкість нагрівання становила 5 °С/хв.



Рисунок 2.7 – Зображення електричної печі LH 15/14

2.7 Висновок до розділу 2

У розділі наведено характеристику молібденового сплаву TZM, описано підготовку зразків і методику формування комплексного захисного покриття. Покриття отримували у два етапи: шляхом дифузійного боросиліціювання порошковим контактним методом і подальшого нанесення прекерамічного RHPS-покриття, модифікованого кремнієм і бором.

Для дослідження структури, фазового та хімічного складу покриття було використано металографічний аналіз, SEM/EDS-аналіз і рентгенофазовий аналіз. Мікротвердість визначали методом Віккерса, а жаростійкість оцінювали масометричним методом після окиснення при 800 °С.

Запропонований комплекс стандартних методів дослідження фізичного матеріалознавства дозволяє отримати достовірні взаємо підтвержені дані.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Молибденові сплави є одними з найбільш перспективних матеріалів для високотемпературних застосувань завдяки поєднанню високої температури плавлення (~ 2620 °C), значної міцності при підвищених температурах і високої теплопровідності. Проте їх практичне використання в окиснювальних середовищах обмежується інтенсивним утворенням леткого оксиду MoO_3 , який сублимує вже при (700–800) °C, що призводить до швидкої втрати маси та деградації поверхні. У зв'язку з цим ключовим напрямом підвищення жаростійкості молибденових матеріалів є формування боро-кремнійвмісних сплавів і покриттів, здатних утворювати стабільні захисні шари на основі боросилікатних фаз. Введення бору забезпечує формування склоподібної фази $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ з низькою проникністю для кисню та здатністю до часткового самозаліковування дефектів, що істотно підвищує довготривалу стабільність матеріалу в інтервалі (800–1600) °C [2, 3].

Нанесення покриттів проводили в два етапи. На першому етапі проводили хіміко-термічну обробку порошковим контактним методом. Для насичення використовували насичувальну суміш, що складалась з 1 мас.% B, 9 мас.% Si, 3 мас.% NH_4Cl , 77 мас.% Al_2O_3 . Процес проводили при температурі 1050 °C протягом 48 годин. На другому етапі наносили покриття методом занурення в розчині на основі полігідросилозану (PHPS NN 120-20, MERCK KGaA, PM-PFM-T 64293, Darmstadt (DurExtrem) модифікованого кремнієм та бором. При цьому використовували наступне співвідношення компонентів, %мас.: 65 полігідросилозану + 34 кристалічного кремнію + 1 аморфного бору. Після витягування зразки сушили протягом однієї години при 100 °C на повітрі, а потім проводили їх піроліз у середовищі азоту за температури 800 °C протягом однієї години. Для нанесення покриттів використовували такі порошкові компоненти: кремній (<160 мкм), оксид алюмінію Al_2O_3 (<250 мкм) та аморфний бор (~ 10 мкм). Мікроструктурним аналізом встановлено, що отримані комплексні покриття

складаються з шарів, які розташовані паралельно до матриці основи, з чітко вираженою межею розділу «покриття–основа» (рис.3.1).

Відповідно до результатів металографічного, мікрорентгеноспектрального, рентгеноструктурного аналізів в покритті можна визначити дві зони, які ідентифікували за кольором і наявністю кількох фазових складових.

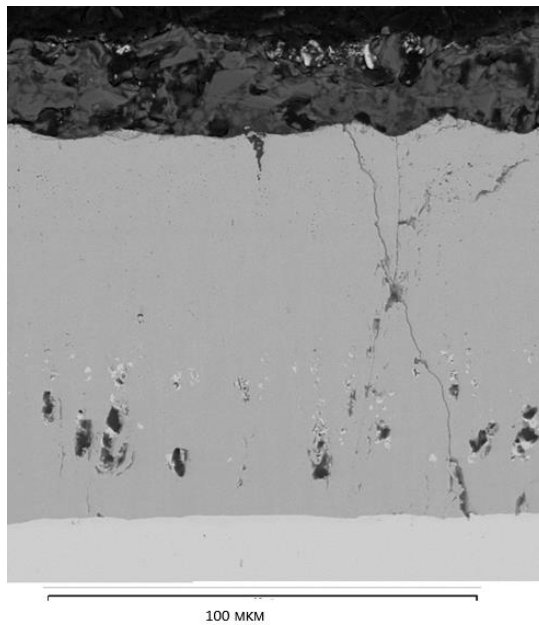


Рисунок 3.1 – Мікроструктура молібденового сплаву TZM після двоетапної обробки сплаву TZM: дифузійне боросиліціювання та нанесення прекерамічного покриття

Перший, зовнішній шар покриття має товщину (~10–30) мкм, що сформований внаслідок занурення та наступного піролізу RHPS, модифікованого добавками В і Si. Цей шар характеризується щільною, безперервною структурою без розвиненої пористості та наявністю ознак локального оплавлення, що проявляються у вигляді згладжених ділянок і хвилястої морфології. Структура шару є гетерогенною і представлена чергуванням сірих, темно-сірих та майже чорних складових.

Рентгенофазовий аналіз поверхні показав (рис.3.2), що основа даного шару відповідає фазі на основі кристалічного кремнію ($a = 0,542$ нм). Також виявлено піки, що відповідають MoSi_2 ($a = 3,2027$ нм; $c = 7,8524$ нм), частка якої становить 9,9 мас.%. Рефлекси цієї фази можуть надходити від дифузійного шару покриття на основі MoSi_2 . Водночас, з урахуванням складу вихідного прекурсора, що використовували для нанесення покриття методом занурення не виключається присутність аморфного бору, який не фіксується методом рентгеноструктурного аналізу, що, ймовірно, пов'язано з його аморфним станом або дуже низькою концентрацією.

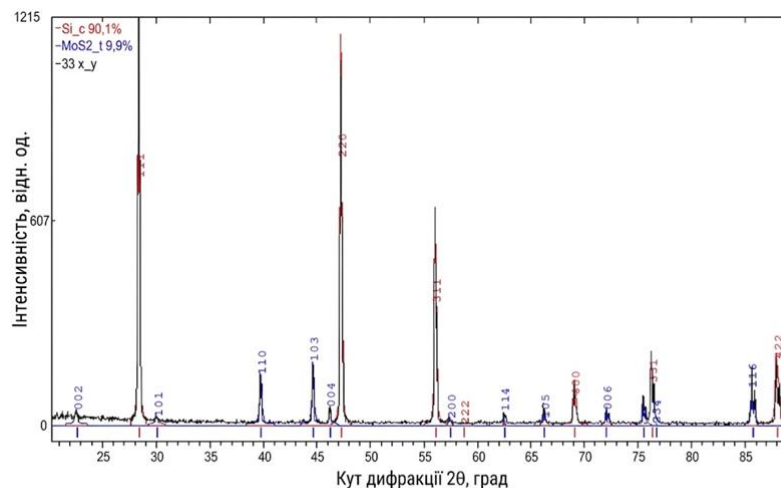


Рисунок 3.2 – Дифрактограма поверхні TZM після двоетапної обробки

Мікрорентгеноспектральним аналізом визначено, що даний шар містить (96,8–92,8) мас.% кремнію, (3,2–6,0) мас.% кисню, до 1,2 мас.% азоту. Дифузії елементів основи в даний шар не спостерігається. У напрямку вглиб покриття спостерігається шар товщиною (~100–110) мкм, який був сформований внаслідок комплексного боросиліціювання методом пакетної цементації. Морфологія другого шару узгоджується з рельєфом першого шару, що свідчить про рівномірне формування покриття, отриманого методом занурення. Відповідно до даних мікрорентгеноспектрального аналізу даний шар містить (34,6–35,7) мас.% кремнію та (60,7–62,0) мас.% молібдену, що відповідає фазі

на основі MoSi_2 . Окрім того, у цьому шарі спостерігається незначний вміст основних елементів – титану та цирконію ((0,3–0,5) мас.% та 0,2 мас.% відповідно), а також кисню у кількості (2,3–4,3) мас.%. По перетину покриття спостерігається пористість і окремі тріщини, характерні для інтерметалідних фаз з обмеженою пластичністю. Мікроструктуру покриття зі значеннями спектрів та розподілом хімічних елементів по перетину наведено на рисунку 3.3.

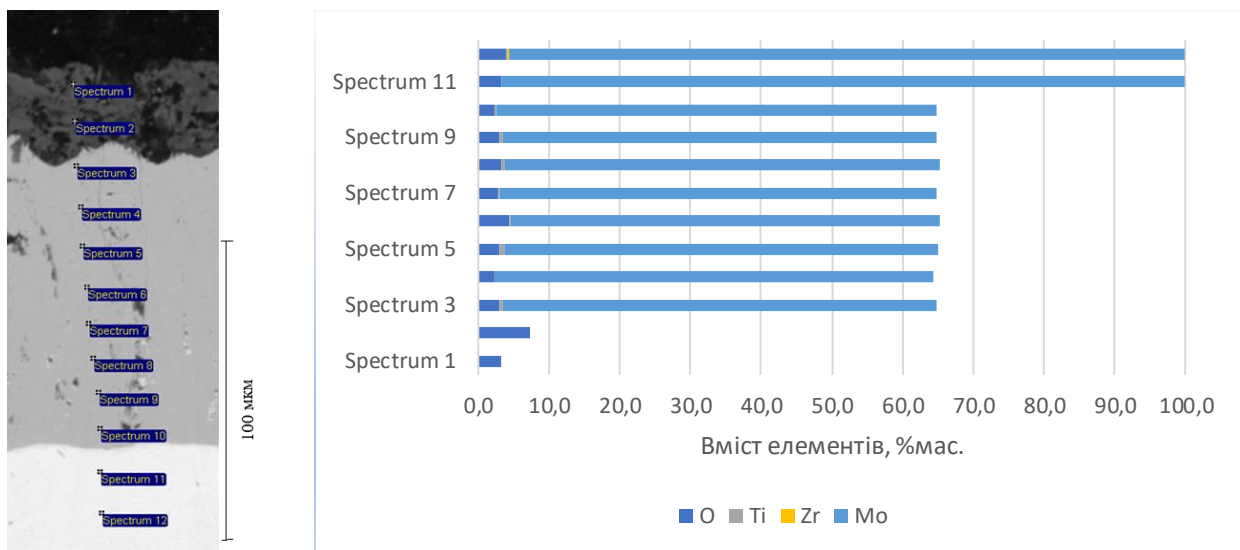


Рисунок 3.3 – Мікроструктура зі значенням спектрів та розподіл хімічних елементів по перетину покриття, отриманих після двоетапної обробки сплаву

TZM

Дослідження жаростійкості вихідного сплаву TZM та після двоетапної обробки сплаву TZM показали ефективний захист покриттів від окиснення протягом тривалого часу при температурі 800 °С. Протягом усього періоду окиснення (48 годин) візуально помітних змін у стані поверхневого шару покриття не зафіксовано. Ознак деградації покриття, зокрема сколів, тріщин або відшарувань, не виявлено, що свідчить про його стабільність в умовах експерименту (рис. 3.4).

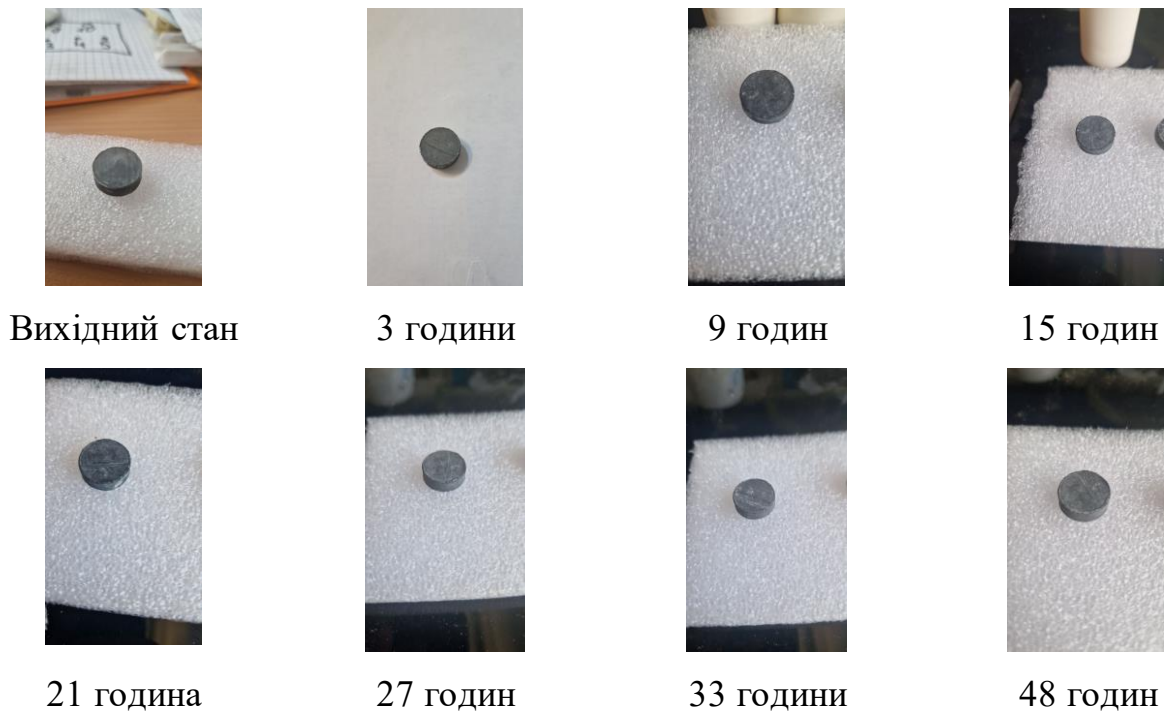


Рисунок 3.4 – Візуальний вигляд зразків після окиснення при температурі 800 °С

Кінетика окиснення молібденового сплаву TZM після двоетапної обробки за температури 800 °С характеризується швидким зростанням приросту маси на початковій стадії. Протягом перших (3–4) годин величина $\Delta m/S$ збільшується до $\approx 1,6 \times 10^{-4}$ г/см², а максимальне значення, близьке до $1,9 \times 10^{-4}$ г/см², досягається приблизно через 15 годин окиснення.

Після досягнення максимуму приріст маси поступово зменшується, а через (25–27) годин наближається до нульового значення. Наприкінці випробування (48 годин) фіксується незначна від’ємна зміна маси, близько -3×10^{-5} г/см². З огляду на малу величину цього значення, втрати маси є практично незначними та можуть бути пов’язані з незначним випаровуванням оксидів молібдену або похибкою вимірювань.

Отримані результати свідчать, що в процесі окиснення на поверхні формується стабільний захисний шар, який ефективно обмежує доступ кисню до матеріалу та забезпечує високу жаростійкість сплаву TZM після двоетапної обробки за температури 800 °С. Кінетику окиснення молібденового сплаву TZM після двоетапної обробки при температурі 800 °С наведено на рисунку 3.5.

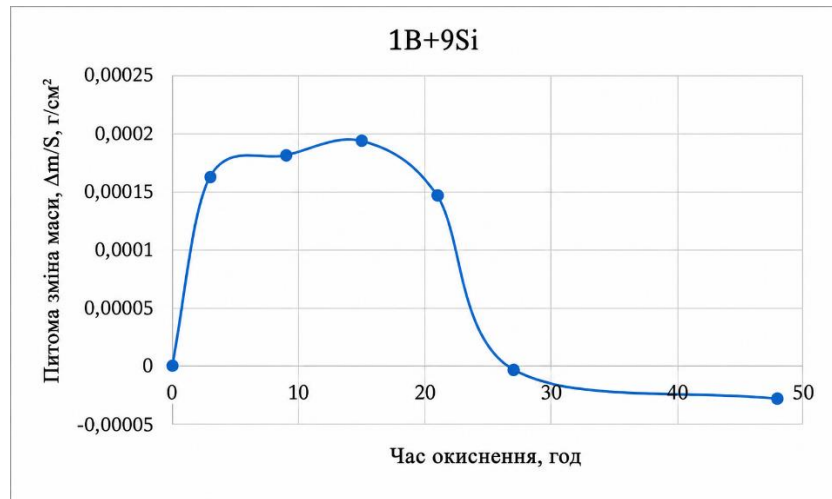
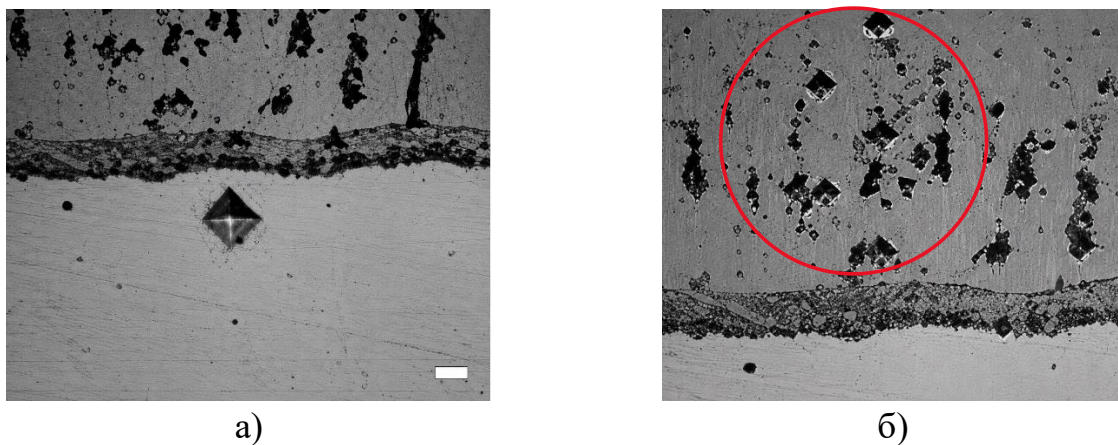


Рисунок 3.5 – Кінетика окиснення молибденового сплаву TZM після двоетапної обробки, температура окиснення – 800 °С

Додатково було досліджено мікроструктуру та мікротвердість покриттів після окиснення при температурі 800 °С протягом 48 годин. Мікроструктуру покриття з відбитками твердості після окиснення наведено на рисунку 3.6, а розподіл мікротвердості у напрямку від поверхні вглиб зразка на рисунку 3.7.



а – окремий відбиток індентора; б – послідовність відбитків у напрямку від поверхні вглиб покриття

Рисунок 3.6 – Мікроструктура покриття з відбитками мікротвердості після окиснення при 800 °С

Відстань між сусідніми відбитками індентора на графіках прийнято орієнтовно рівною 20 мкм за масштабною шкалою мікрофотографії.

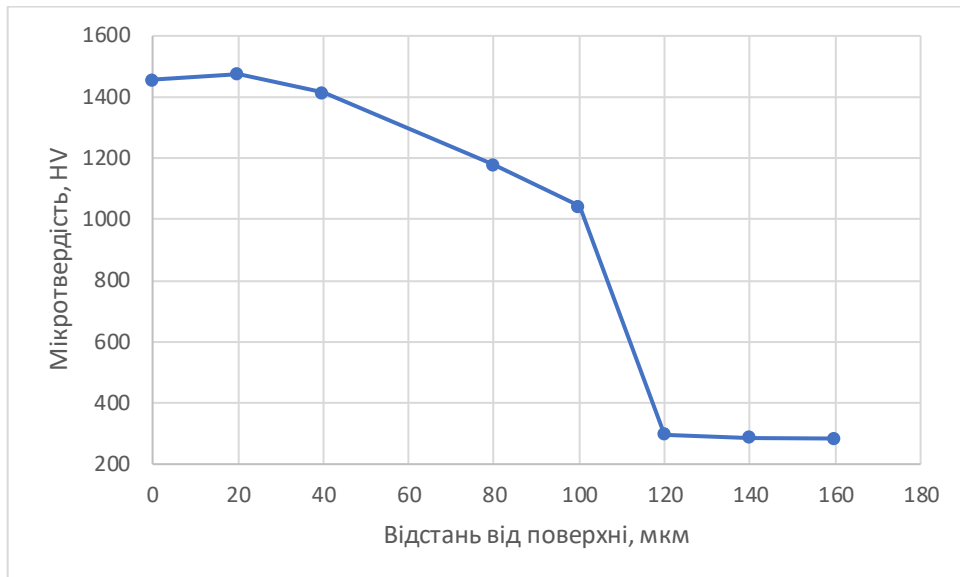


Рисунок 3.7 – Розподіл мікротвердості покриття після окиснення при температурі 800 °C протягом 48 годин залежно від відстані від поверхні

За результатами вимірювання встановлено, що після 48 годин окиснення покриття характеризується нерівномірним розподілом мікротвердості по перерізу. У приповерхневій зоні значення мікротвердості є найвищими та становлять приблизно (1415–1475) НV. Такі значення можуть бути пов’язані з наявністю твердих силіцидних фаз у складі покриття, зокрема MoSi_2 , а також із формуванням ущільненого поверхневого шару після термічної обробки.

Зі збільшенням відстані від поверхні спостерігається поступове зниження мікротвердості до 1178 НV і 1044 НV, що може бути пов’язано з переходом від більш щільного поверхневого шару до внутрішньої частини покриття. Такий характер зміни твердості пояснюється багатошаровою будовою покриття, різним фазовим складом окремих зон, а також можливими порами, мікротріщинами або перехідними ділянками між шарами.

Подальше різке зниження мікротвердості до значень близько (284–296) НV свідчить про перехід від твердого захисного покриття до матеріалу основи або до менш зміцненої зони, менш збагаченої силіцидними фазами.

Після окиснення при температурі 800 °С протягом 48 годин було досліджено фазовий склад поверхні сплаву TZM методом рентгеноструктурного аналізу. Відповідна дифрактограма наведена на рисунку 3.8.

Із дифрактограми видно, що після високотемпературного окиснення фазовий склад поверхневого шару суттєво змінився порівняно зі станом до випробувань. Якщо до окиснення покриття складалося переважно з кристалічного кремнію (90,1 %) та MoSi_2 (9,9 %), то після окиснення основними фазами є MoSi_2 (60,5 %) та SiO_2 у формі кристобаліту (39,5 %).

Збереження значної частки фази MoSi_2 після випробувань підтверджує, що силіцидний шар не руйнується повністю в процесі окиснення, а продовжує виконувати захисну функцію. Утворений шар SiO_2 разом із силіцидною основою покриття забезпечує бар'єрний ефект і перешкоджає подальшому інтенсивному окисненню молібденового сплаву.

Крім того, з урахуванням складу вихідного прекурсора можна припустити можливу присутність оксиду бору B_2O_3 . Однак ця сполука не фіксується методом рентгеноструктурного аналізу, що, ймовірно, пов'язано з її аморфним станом або незначним вмістом у поверхневому шарі.

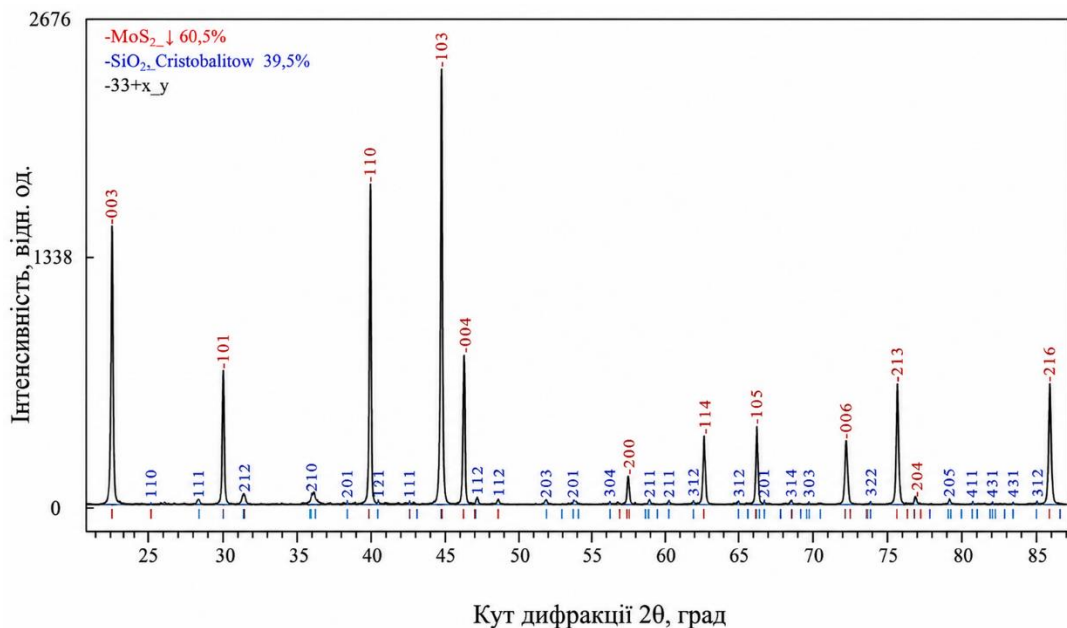


Рисунок 3.8 – Фазовий склад поверхні TZM після окиснення при 800 °С, 48 год

3.1 Висновки до розділу 3

1. Використано двоетапний спосіб формування захисного покриття на молібденовому сплаві TZM, який поєднує дифузійне боросиліціювання методом пакетної цементації та нанесення прекерамічного покриття на основі полігідросилозану (PHPS), модифікованого кремнієм і бором.

2. Встановлено, що сформоване покриття має багатошарову будову та складається з двох основних функціональних зон:

- зовнішнього щільного шару товщиною (10–30) мкм, сформованого внаслідок піролізу PHPS і представленого переважно кристалічним кремнієм з незначною кількістю кисню та азоту;

- дифузійного шару товщиною (100–110) мкм, основною фазовою складовою якого є дисиліцид молібдену MoSi_2 .

3. Зовнішній шар характеризується суцільною бездефектною структурою без розвиненої пористості, тоді як дифузійний шар містить окремі пори та мікротріщини, характерні для інтерметалідних фаз, однак зберігає суцільність і добру адгезію до основи.

4. За результатами мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що зовнішній шар містить (92,8–96,8) мас.% Si, тоді як у дифузійному шарі вміст Mo становить (60,7–62,0) мас.%, а Si – (34,6–35,7) мас.%, що відповідає стехіометрії фази MoSi_2 .

5. Випробування на жаростійкість за температури 800 °C протягом 48 годин показали високу стабільність сформованого покриття. Візуально помітних змін поверхні, а також ознак сколювання, розтріскування чи відшарування не виявлено.

6. Кінетика окиснення характеризується незначним початковим приростом маси до $1,9 \times 10^{-4}$ г/см² у перші 15 годин, після чого спостерігається стабілізація процесу. Після 48 годин зміна маси становить близько -3×10^{-5} г/см², що свідчить про практично повну відсутність втрат матеріалу.

7. Встановлено, що після окиснення при 800 °С протягом 48 годин покриття зберігає підвищену мікротвердість у поверхневих і проміжних шарах. Після 48 годин окиснення мікротвердість змінюється приблизно від 1475 HV біля поверхні до 1044 HV у проміжній зоні.

8. За результатами рентгеноструктурного аналізу після окиснення при 800 °С протягом 48 годин встановлено, що фазовий склад поверхневого шару представлений переважно MoSi_2 (60,5 %) та SiO_2 у формі кристобаліту (39,5 %). Це підтверджує утворення захисного силіцидно-оксидного шару на поверхні сплаву TZM.

РОЗДІЛ 4

ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

4.1 Науково-технічна актуальність роботи

Молібден і сплави на його основі належать до перспективних високотемпературних конструкційних матеріалів. Їх застосування зумовлене високою температурою плавлення, жароміцністю, опором повзучості, а також високою теплопровідністю. Завдяки такому поєднанню властивостей молібденові сплави можуть використовуватися в аерокосмічній техніці, ракетобудуванні, енергетиці, електроніці та інших галузях, де матеріали працюють в умовах інтенсивного теплового навантаження.

Одним із перспективних матеріалів цієї групи є сплав TZM, легований титаном, цирконієм і вуглецем. Однак широке використання такого сплаву в окиснювальних середовищах обмежується його недостатньою стійкістю до високотемпературного окиснення. За підвищених температур на поверхні молібденових сплавів утворюються оксиди молібдену, зокрема леткий оксид MoO_3 , що призводить до втрати маси, руйнування поверхневого шару та зниження довговічності виробів. Особливо небезпечним є пестингове окиснення, яке може спричинити швидку деградацію матеріалу в середньотемпературному інтервалі.

Одним із найбільш ефективних способів підвищення жаростійкості молібденових сплавів є формування захисних силіцидних і боросиліцидних покриттів. Такі покриття створюють на поверхні матеріалу бар'єрний шар, який обмежує доступ кисню до основи та зменшує інтенсивність окиснення. Важливою перевагою цього підходу є те, що підвищення окиснювальної стійкості досягається без суттєвої зміни складу основного матеріалу, тобто без погіршення його об'ємних механічних властивостей.

У даній роботі досліджується сплав TZM після двоетапної обробки, що включає дифузійне боросиліціювання порошковим контактним методом і

подальше нанесення прекерамічного покриття на основі полігідросилозану, модифікованого кремнієм і бором. Такий підхід дає змогу сформувати комплексне багатошарове покриття, яке поєднує дифузійний боросиліцидний шар і зовнішній прекерамічний захисний шар.

Науково-технічна актуальність роботи полягає у встановленні зв'язку між способом формування покриття, його структурою, фазовим і хімічним складом, мікротвердістю та жаростійкістю. Отримані результати дозволяють оцінити ефективність боросиліцидного захисного покриття на сплаві TZM та визначити можливість його подальшого використання для захисту молібденових сплавів від окиснення при підвищених температурах.

Таким чином, науково-технічною проблемою, на вирішення якої спрямована дана робота, є підвищення жаростійкості та довговічності молібденового сплаву TZM шляхом формування ефективного боросиліцидного захисного покриття. Розв'язання цієї проблеми має практичне значення для створення матеріалів і покриттів, здатних працювати в агресивних окиснювальних середовищах за високих температур [40].

4.2 Розрахунок витрат на проведення дослідження

Сума, необхідна для проведення дослідження складу, структури та захисних властивостей боросиліцьованого сплаву TZM, визначається такими складовими витратами: витрати на оплату праці, єдиний соціальний внесок, витрати на матеріали для проведення дослідження, витрати на енергоносії, витрати на спеціальне обладнання, послуги сторонніх організацій, службові відрядження, інші прямі невраховані витрати та накладні витрати [40-42].

4.2.1 Витрати на оплату праці

Витрати за цією статтею включають заробітну плату безпосередніх виконавців теми. Заробітна плата адміністративно-управлінського персоналу та

працівників дослідних виробництв включається в кошторисну вартість теми через статтю «Накладні витрати».

Витрати на оплату праці розраховують на основі трудомісткості окремих робіт за темою дослідження та посадових окладів безпосередніх виконавців [42]. Розрахунки проводяться за системою людино-днів. Планову трудомісткість виконання НДР наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Трудомісткість виконання НДР

Етапи	Трудомісткість за виконавцями, людино-днів			
	Доцент	Інженер-дослідник	Технік	Лаборант
1. Уточнення та конкретизація завдань по темі дослідження	2	2	–	–
2. Аналіз науково-технічних літератури по темі дослідження	1	12	–	–
3. Обґрунтування мети та напрямів дослідження	2	2	–	–
4. Розробка методики проведення дослідження	3	2	1	1
5. Проведення дослідження	9	19	3	3
6. Обговорення результатів дослідження	5	8	–	–
Усього	22	45	4	4

У пункті «Проведення дослідження» враховано основні експериментальні етапи, наведені в календарному плані: нанесення захисного покриття, окиснення зразків, дослідження морфології покриття, рентгеноструктурний аналіз, шліфування поверхні зразків, дослідження мікроструктури та мікротвердості після окиснення.

Середньоденна заробітна плата за категоріями виконавців розраховується шляхом ділення їх посадового місячного окладу на 21,2, де 21,2 – усереднене число робочих днів за місяць. Розрахунок витрат на оплату праці наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Розрахунок витрат на оплату праці

Посада виконавця	Планова трудомісткість, люд.-днів	Заробітна плата, грн		
		Посадовий місячний оклад	Середньоденна зарплата	Усього за виконавцями
Доцент	22	21 854,00	1 030,85	22 678,70
Інженер-дослідник	45	11 630,00	548,58	24 686,10
Технік	4	9 446,00	445,57	1 782,28
Лаборант	4	7 473,00	352,50	1 410,00
Разом оплата праці				50 557,08

Враховуючи трудомісткість кожного з учасників та його заробітну плату, фонд заробітної плати (ФЗП) даної науково-дослідної роботи складає 50557,08 грн.

4.2.2 Єдиний соціальний внесок

Згідно з частиною 5 статті 8 Закону України № 2464-VI, ставка єдиного соціального внеску з 1 січня 2016 р. складає 22 % від фонду заробітної плати. ЄСВ розраховується за формулою:

$$\text{ЄСВ} = \text{ФЗП} \cdot 0,22,$$

де ФЗП – фонд заробітної плати.

Для даної науково-дослідної роботи фонд заробітної плати складає 50557,08 грн, тому:

$$\text{ЄСВ} = 50\,557,08 \cdot 0,22 = 11\,122,56 \text{ грн.}$$

4.2.3 Витрати на матеріали для проведення дослідження

Під час виконання дослідження використовували готові зразки молібденового сплаву TZM, порошкові компоненти для формування боросиліцидного шару, прекерамічний розчин на основі полігідросилозану, газу для створення захисного середовища, а також допоміжні витратні матеріали для підготовки зразків і виготовлення шліфів. Найменування, кількість і вартість матеріалів [41, 42] наведено в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Розрахунок витрат на матеріали

Найменування	Стандарт, технічні умови	Одиниця виміру	Кількість	Ринкова ціна за одиницю, грн	Сума, грн
1	2	3	4	5	6
Молібденовий сплав TZM	промисловий сплав	кг	0,03	12000,00	360,00
Кремній порошковий	ТУ	кг	0,05	800,00	40,00
Бор аморфний	ТУ	кг	0,005	45000,00	225,00
Хлорид амонію NH ₄ Cl	ГОСТ 3773-72	кг	0,02	250,00	5,00
Оксид алюмінію Al ₂ O ₃	ГОСТ 8136-85	кг	0,50	250,00	125,00

Продовження таблиці 4.3

1	2	3	4	5	6
Полігідросилоза н PHPS	MERCK KGaA	кг	0,05	15000,00	750,00
Етиловий спирт	ДСТУ 4221:2003	л	0,10	120,00	12,00
Аргон газоподібний	ГОСТ 10157-79	м ³	1	60,00	60,00
Азот газоподібний	ГОСТ 9293-74	м ³	1	50,00	50,00
Матеріали для шліфування та полірування	–	комплект	1	500,00	500,00
Загальні витрати на матеріали					2127,00

Транспортно-заготівельні витрати приймаємо на рівні 10 % від планової вартості загальних витрат на матеріали:

$$T_B = 2127,00 \cdot 0,1 = 212,70 \text{ грн.}$$

Тоді загальна сума витрат на закупівлю матеріалів та їх транспортування становить:

$$B_M = 2127,00 + 212,70 = 2339,70 \text{ грн.}$$

4.2.4 Витрати на енергоносії для проведення дослідження

Виконання даної науково-дослідної роботи пов'язане з використанням електричних печей для нанесення покриттів, піролізу прекерамічного шару та окиснення зразків, а також із застосуванням допоміжного лабораторного

обладнання. Оскільки дослідження проводились на промисловому об'єкті, тому ціна 1 кВт/год = 12,50 грн. З урахуванням всіх процесів, було витрачено приблизно 100 кВт. Повна сума витрат на енергоносії становить:

$$V_e = 100 \cdot 12,50 = 1250,00 \text{ грн.}$$

4.2.5 Витрати на спеціальне обладнання

Виконання даної дипломної роботи не передбачає потребу в купівлі спеціального обладнання, тому за даною статтею витрати відсутні.

4.2.6 Витрати на послуги сторонніх організацій

Виконання даної дипломної роботи не передбачає використання послуг сторонніх організацій, тому за даною статтею витрати відсутні.

4.2.7 Витрати на службові відрядження

Під час виконання дипломної роботи службові відрядження не проводились, тому за даною статтею витрати відсутні.

4.2.8 Інші прямі невраховані витрати

У цій статті враховано сумарні витрати для проведення науково-дослідної роботи (НДР), які не були враховані у попередніх статтях. Розрахунок інших прямих витрат при проведенні роботи складає 10 % від суми врахованих витрат на виконання НДР [42]. Розрахунок проводимо за формулою:

$$I_B = (\text{ФЗП} + \text{ССВ} + V_M + V_e) \cdot 0,1,$$

де: ФЗП – фонд заробітної плати, грн;

ЄСВ – єдиний соціальний внесок, грн;

V_M – витрати на матеріали, грн;

V_e – витрати на енергоносії, грн.

Тоді:

$$I_B = (50\,557,08 + 11\,122,56 + 2\,339,70 + 1\,250,00) \cdot 0,1 = 6\,526,93 \text{ грн.}$$

4.2.9 Накладні витрати

У даній статті враховують витрати, пов'язані з управлінням організацією-виконавцем теми, амортизацією основних засобів, забезпеченням нормальних умов праці, технікою безпеки, оплатою комунальних та допоміжних послуг, а також іншими загальними витратами, необхідними для виконання науково-дослідної роботи.

Накладні витрати приймаємо на рівні 20 % від суми прямих витрат на виконання НДР [42]:

$$H_B = (\PhiЗП + \text{ЄСВ} + V_M + V_e + I_B) \cdot 0,2,$$

де: $\PhiЗП$ – фонд заробітної плати, грн;

ЄСВ – єдиний соціальний внесок, грн;

V_M – витрати на матеріали, грн;

V_e – витрати на енергоносії, грн;

I_B – інші прямі невраховані витрати, грн.

Тоді:

$$H_B = (50\,557,08 + 11\,122,56 + 2\,339,70 + 1\,250,00 + 6\,526,93) \cdot 0,2 = 14\,359,25 \text{ грн.}$$

4.2.10 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми

Формування планової калькуляції витрат на проведення НДР складається на основі виконаних розрахунків за окремими статтями витрат. Результати розрахунку наведено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Планова калькуляція кошторисної вартості НДР

Найменування статей витрат	Сума, грн	Обґрунтування
1	2	3
1. Витрати на оплату праці	50 557,08	Відповідно до розрахунків
2. Єдиний соціальний внесок	11 122,56	22,0 % від загальних витрат на оплату праці
3. Матеріали для проведення досліджень	2 339,70	Відповідно до розрахунків
4. Енергоносії для проведення досліджень	1 250,00	Відповідно до розрахунків
5. Спецобладнання для наукових цілей	–	Не передбачено
6. Вартість послуг сторонніх організацій	–	Не передбачено
7. Витрати на службові відрядження	–	Не передбачено
8. Інші невраховані прямі витрати по темі	6 526,93	10 % від суми прямих розрахованих витрат по темі

1	2	3
9. Накладні витрати	14 359,25	20 % від суми прямих витрат
10. Усього витрат по темі	86 155,52	Сума попередніх статей

4.3 Науково-технічна ефективність НДР

Для оцінювання доцільності виконання даної науково-дослідної роботи визначають умовний економічний ефект НДР. Такий підхід застосовують для робіт, спрямованих на створення або вдосконалення матеріалів, підвищення їхніх експлуатаційних властивостей, а також розроблення нових технологічних рішень.

Оцінювання ефективності виконується за бальною системою з урахуванням таких показників [42]:

- важливість розробки (K_1);
- можливість використання результатів розробки (K_2);
- теоретичне значення та рівень новизни (K_3);
- складність дослідження (K_4).

Коефіцієнт K_1 характеризує важливість розробки та може набувати таких значень:

- а) ініціативна робота, яка не входить до складу комплексної програми та не є завданням директивних органів – 1 бал;
- б) робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво – 3 бали;
- в) робота є частиною відомчої програми – 5 балів;
- г) робота є частиною комплексної міжвідомчої програми з елементами впровадження результатів – 7 балів;
- д) робота є частиною міжнародної комплексної програми — 8 балів.

Коефіцієнт K_2 відображає можливість використання результатів розробки:

- а) результати можна використати лише в даному підрозділі – 1 бал;
- б) результати можуть бути використані однією організацією – 3 бали;
- в) результати можуть бути використані декількома організаціями – 5 балів;

г) результати можуть застосовуватися в масштабах однієї галузі – 8 балів;

д) результати можуть використовуватися у різних галузях – 10 балів.

Коефіцієнт K_3 характеризує теоретичну значущість і рівень новизни роботи:

а) робота є аналізом, узагальненням або класифікацією відомої інформації – 2 бали;

б) під час виконання роботи отримано нову інформацію, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів – 3 бали;

в) отримана інформація частково змінює уявлення про природу досліджуваних процесів – 5 балів;

г) у результаті виконання НДР створено нові теорії або методики – 6 балів;

д) отримані результати формують принципово нові уявлення, які раніше не були відомі – 8 балів.

Коефіцієнт K_4 враховує складність дослідження та обсяг витрат:

а) роботу виконує один підрозділ, витрати до 10 000 грн – 1 бал;

б) роботу виконує один підрозділ, витрати від 10 000 до 50 000 грн – 3 бали;

в) роботу виконує один підрозділ, витрати від 50 000 до 100 000 грн – 5 балів;

г) робота виконується декількома підрозділами, витрати від 100 000 до 200000 грн – 7 балів;

д) робота виконується декількома організаціями, витрати понад 200000 грн – 9 балів.

Загальна бальна оцінка (Б) вираховується перемноженням коефіцієнтів:

$$Б = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4.$$

Тоді, загальна бальна оцінка ефективності згідно з таблицею 4.5 становить:

$$Б = 3 \cdot 8 \cdot 3 \cdot 5 = 360.$$

Таблиця 4.5 – Бальна оцінка ефективності НДР

Показник оцінки ефективності НДР	Умовне позначення показника	Характеристика даної роботи	Кількість балів
1. Важливість розробки	K_1	Робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво	3
2. Можливість використання результатів розробки	K_2	Результатами розробки можуть користуватися в масштабах однієї галузі	8
3. Теоретична значимість та рівень новизни розробки	K_3	Під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів	3
4. Складність дослідження	K_4	Роботу виконує один підрозділ, витрати від 50 000 до 100 000 грн	5

Умовний ефект НДР розраховується за формулою:

$$E_{\text{НДР}}^y = 500 \cdot B - E_{\text{Н}} \cdot V_{\text{НДР}},$$

де 500 – умовна вартість одного балу;

$E_{\text{Н}}$ – нормативний коефіцієнт економічної ефективності;

$V_{\text{НДР}}$ – сумарні витрати на виконання НДР.

Тоді умовний ефект НДР становить:

$$E_{\text{НДР}} = 500 \cdot 360 - 0,27 \cdot 86\,155,52 = 156\,738,01 \text{ грн.}$$

Економічна ефективність НДР визначається коефіцієнтом умовної економічної ефективності E_e розраховується за формулою:

$$E_e = \frac{E_{\text{НДР}}}{B_{\text{НДР}}}.$$

Тоді для даної дипломної роботи коефіцієнт умовної економічної ефективності становить:

$$E_e = \frac{156\,738,01}{86\,155,52} = 1,82.$$

Коефіцієнт умовної економічної ефективності НДР становить 1,82, тобто $E_e > 1$, що свідчить про доцільність виконання даної науково-дослідної роботи.

4.4 Висновки до розділу 4

1. Обґрунтовано доцільність виконання НДР, спрямованої на підвищення жаростійкості молібденового сплаву TZM шляхом формування боросиліцидного захисного покриття.

2. Розраховано планову калькуляцію витрат на виконання науково-дослідної роботи. Загальна кошторисна вартість дослідження становить 86155,52 грн.

3. Проведено оцінювання науково-технічної ефективності НДР за бальною системою. Загальна бальна оцінка ефективності становить 360 балів.

4. Визначено умовний економічний ефект НДР, який складає 156738,01 грн, а коефіцієнт умовної економічної ефективності становить 1,82.

5. Оскільки коефіцієнт умовної економічної ефективності перевищує одиницю, виконання даної науково-дослідної роботи є доцільним.

РОЗДІЛ 5

ОХОРОНА ПРАЦІ

Для створення безпечних умов праці під час виконання експериментальних досліджень необхідно враховувати вимоги охорони праці, виробничої санітарії, електробезпеки та пожежної безпеки. Охорона праці є системою правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини у процесі трудової діяльності відповідно до Закону України «Про охорону праці» [43].

У межах виконання роботи на тему «Склад, структура та захисні властивості боросиліцьованого сплаву TZM» експериментальні дослідження проводилися в лабораторних умовах Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Основними етапами роботи були підготовка зразків молібденового сплаву TZM, нанесення боросиліцидного покриття порошковим контактним методом, нанесення прекерамічного покриття на основі полігідросилозану, термічна обробка, випробування на жаростійкість, а також мікроструктурний, рентгенофазовий, мікрорентгеноспектральний і дюриметричний аналізи.

Під час виконання цих операцій можливий вплив небезпечних і шкідливих виробничих факторів: високих температур, інфрачервоного випромінювання, пилу порошкових матеріалів, парів органічних речовин, електричного струму, шуму, вібрації, а також ризик виникнення пожежі. Тому особливу увагу необхідно приділяти правильній організації робочого місця, справності обладнання, використанню засобів індивідуального захисту та дотриманню інструкцій з безпеки.

5.1 Правові та організаційні основи охорони праці

Основним нормативно-правовим актом, що регулює питання охорони праці в Україні, є Закон України «Про охорону праці». Відповідно до статті 13 цього закону роботодавець зобов'язаний створити на робочих місцях умови праці, які відповідають

вимогам нормативно-правових актів, а також забезпечити дотримання прав працівників у сфері охорони праці [43].

Згідно зі статтею 14 Закону України «Про охорону праці», працівники зобов'язані дбати про особисту безпеку і здоров'я, а також про безпеку інших осіб у процесі виконання будь-яких робіт. Крім того, вони повинні знати та виконувати вимоги нормативно-правових актів з охорони праці, правила поводження з обладнанням, користуватися засобами індивідуального та колективного захисту, а також проходити встановлені інструктажі й навчання [43]. У контексті даного дослідження це є особливо важливим, оскільки робота пов'язана з використанням електричних печей, високих температур, порошкових матеріалів, хімічних речовин та лабораторного обладнання.

Відповідно до статті 15 Закону України «Про охорону праці», на підприємствах, в установах та організаціях повинна функціонувати служба охорони праці або призначатися відповідальні особи, які забезпечують організацію, контроль і дотримання вимог безпеки праці [43]. У підрозділі Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, де виконувалася експериментальна частина роботи, організаційний контроль за питаннями охорони праці покладено на Безверного В.І., а безпосередній нагляд за дотриманням правил безпеки під час проведення лабораторних досліджень здійснює Рокицька О.А.

5.2 Аналіз параметрів приміщення

Експериментальна частина роботи виконувалася у дослідницькій лабораторії Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. У цьому приміщенні проводилися основні етапи дослідження: підготовка зразків молібденового сплаву TZM, нанесення захисного покриття, термічна обробка, дослідження жаростійкості, а також мікроструктурний і дюрOMETричний аналізи.

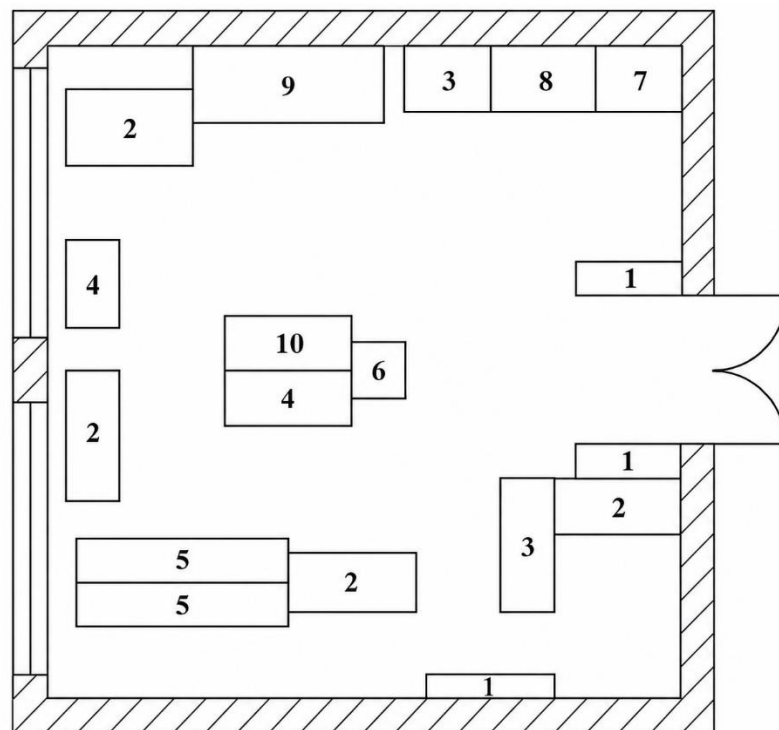
Лабораторія обладнана робочими столами, шафами для зберігання матеріалів, витяжною шафою, електричною піччю, раковиною, оптичним мікроскопом,

мікротвердоміром та іншим допоміжним обладнанням. Схематичне зображення лабораторії наведено на рисунку 5.1.

Розміри лабораторного приміщення становлять: ширина – 6 м, довжина – 6 м, висота – 3,2 м: площа приміщення: $S = a \cdot b = 6 \cdot 6 = 36 \text{ м}^2$; об'єм лабораторії: $V = a \cdot b \cdot c = 6 \cdot 6 \cdot 3,2 = 115,2 \text{ м}^3$.

У лабораторії одночасно можуть працювати четверо осіб. Отже, на одного працівника припадає: $S_1 = 36 / 4 = 9 \text{ м}^2$; $V_1 = 115,2 / 4 = 28,8 \text{ м}^3$.

Отримані значення відповідають санітарним нормам ДСанПіН 3.3.2.007-98, згідно з якими мінімальна площа на одне робоче місце з персональною електронно-обчислювальною машиною повинна становити не менше $6,0 \text{ м}^2$, а мінімальний об'єм приміщення – не менше 20 м^3 [44].



- 1 – шафи; 2 – робоче місце з персональним комп'ютером; 3 – робочий стіл;
 4 – робоче місце з обладнанням, яке не використовувалося безпосередньо в даному дослідженні; 5 – інше допоміжне обладнання; 6 – холодильник;
 7 – раковина з краном; 8 – шафа з вентиляцією та електричною піччю;
 9 – оптичний мікроскоп МІМ-9; 10 – робоче місце з мікротвердоміром.

Рисунок 5.1 – Схематичне зображення лабораторії ІПМ НАН України

5.3 Аналіз мікроклімату в робочій зоні

Мікроклімат виробничого приміщення визначається температурою повітря, відносною вологістю, швидкістю руху повітря та інтенсивністю теплового випромінювання. Робота в лабораторії належить переважно до категорії легких робіт, оскільки більшість операцій виконується сидячи або стоячи, без значних фізичних навантажень. Водночас окремі етапи, пов'язані з роботою біля печей і підготовкою зразків, можуть супроводжуватися короткочасним підвищеним тепловим навантаженням.

У лабораторії передбачене опалення та загальнообмінна вентиляція. Під час роботи з електричними печами важливо забезпечувати відведення надлишкового тепла, оскільки тривале перебування в умовах підвищеної температури може призводити до перегрівання організму, зниження працездатності, швидкої втоми та погіршення самопочуття.

Параметри мікроклімату мають відповідати вимогам ДСН 3.3.6.042-99 [45]. Орієнтовні значення параметрів мікроклімату наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Значення параметрів мікроклімату в лабораторії

Категорія робіт	Параметр мікроклімату	Період року	Нормовані значення		Дані вимір.	Висновок
			Оптимальне	Допустиме		
Легка Іб	Температура повітря, °С	Теплий	21–23	18–28	23	Оптимально
		Холодний	20–22	16–24	17	Допустимо
	Відносна вологість повітря, %	Теплий	40–60	до 75	52	Оптимально
		Холодний	30–60	до 75	43	Оптимально
	Швидкість руху повітря, м/с	Теплий	не більше 0,2	не більше 0,3	0,12	Оптимально
		Холодний	не більше 0,2	не більше 0,3	0,08	Оптимально

5.4 Аналіз освітленості робочого місця

Освітлення лабораторного приміщення має важливе значення для безпечного виконання експериментальних робіт, особливо під час підготовки мікрошліфів, роботи з аналітичними вагами, мікроскопом, мікротвердоміром та під час візуального контролю поверхні зразків.

Недостатня освітленість може спричиняти зорове перенапруження, швидко втому, зниження точності виконання операцій та підвищення ризику травмування. Надмірне або нерівномірне освітлення також є небажаним, оскільки воно викликає засліплення, відблиски на поверхні обладнання та ускладнює роботу з дрібними деталями.

У лабораторії використовується суміщене освітлення: природне освітлення через вікна та штучне освітлення за допомогою світильників, розташованих у верхній частині приміщення. Для робіт середньої та високої точності освітленість робочої поверхні повинна відповідати вимогам ДБН В.2.5 28:2018 [46].

Для забезпечення належних умов праці необхідно:

- підтримувати чистоту вікон і світильників;
- не захаращувати робочу поверхню;
- уникати утворення тіней на робочій зоні;
- використовувати місцеве освітлення під час роботи з дрібними зразками;
- не працювати з оптичними приладами при недостатній освітленості.

5.5 Аналіз впливу інфрачервоного випромінювання та високих температур

Під час виконання дослідження використовувалися електричні печі для хіміко-термічної обробки, піролізу покриттів і випробування зразків на жаростійкість. Робота печей при температурах (800–1050) °C супроводжується виділенням тепла та інфрачервоного випромінювання.

Інфрачервоне випромінювання може чинити шкідливий вплив на організм людини, зокрема на органи зору, шкіру, центральну нервову та серцево-судинну системи. Тривале перебування біля відкритої нагрітої печі може спричинити перегрівання, теплове виснаження або опіки.

Для зменшення впливу високих температур і теплового випромінювання необхідно:

- використовувати печі лише зі справним захисним кожухом;
- відкривати піч тільки після дозволу відповідального працівника;
- користуватися термостійкими рукавицями, щипцями або спеціальними тримачами;
- не торкатися нагрітих контейнерів і зразків руками;
- використовувати захисні окуляри або щиток;
- проводити роботи при ввімкненій вентиляції;
- витримувати безпечну відстань від джерела теплового випромінювання.

Електричні печі повинні бути встановлені на негорючій поверхні, а навколо них не допускається розміщення легкозаймистих речовин, паперу, тканин, органічних розчинників та інших горючих матеріалів.

5.6 Аналіз забрудненості повітря робочої зони

Під час виконання дослідження можливе забруднення повітря робочої зони пилом порошкових матеріалів і парами хімічних речовин. Особливу увагу слід приділяти роботі з кремнієм, аморфним бором, оксидом алюмінію, хлоридом амонію, а також із полігідросилозаном і етиловим спиртом. Допустимий вміст хімічних речовин у повітрі робочої зони регламентується гігієнічними нормативами, затвердженими наказом МОЗ України від 14.07.2020 № 1596 [47].

Пил порошкових матеріалів може подразнювати слизові оболонки очей і дихальних шляхів, а при тривалому вдиханні підвищувати ризик розвитку професійних захворювань органів дихання. Пари етилового спирту є

легкозаймистими, тому роботи зі спиртом потрібно виконувати подалі від відкритих джерел нагрівання.

Хлорид амонію під час нагрівання може брати участь у газофазних реакціях і утворювати леткі продукти, тому операції з насичувальними сумішами та термічною обробкою мають виконуватися в умовах справної вентиляції.

Для зменшення забруднення повітря необхідно:

- виконувати зважування та змішування порошків обережно, без розпилення;
- використовувати витяжну шафу або місцеву вентиляцію;
- застосовувати захисні рукавички, окуляри та респіратор;
- зберігати порошкові речовини в закритій тарі;
- не допускати накопичення пилу на робочих поверхнях;
- прибирати робоче місце вологим способом або спеціальними засобами, не здуваючи пил повітрям.

5.6.1 Розрахунок місцевої витяжної вентиляції

Під час виконання експериментальної частини роботи можливе виділення пилу порошкових матеріалів, парів етилового спирту, а також газоподібних продуктів, що утворюються під час термічної обробки, піролізу прекерамічного покриття та окиснення зразків. Для зменшення концентрації шкідливих речовин у повітрі робочої зони в лабораторії передбачено використання місцевої витяжної вентиляції.

Місцева витяжна вентиляція забезпечує видалення забрудненого повітря безпосередньо із зони утворення шкідливих речовин. Це дозволяє зменшити їх поширення по приміщенню та підвищити безпеку виконання лабораторних робіт. Схему місцевої витяжної вентиляції наведено на рисунку 5.2.

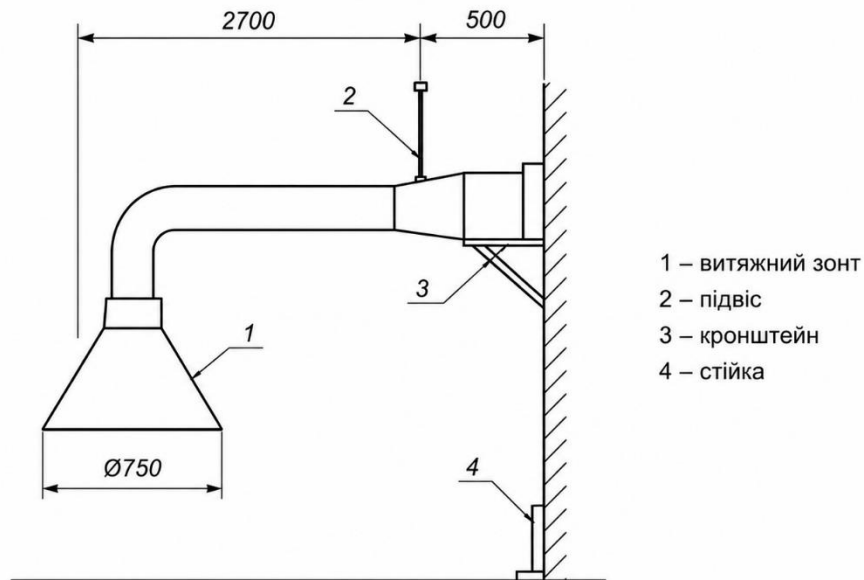


Рисунок 5.2 – Схема місцевої витяжної вентиляції

Розрахунок необхідного повітрообміну місцевої витяжної вентиляції проводимо за формулою:

$$L = \pi R^2 \cdot v \cdot 3600,$$

де L – необхідний повітрообмін, м³/год;

R – радіус повітропроводу, м;

v – швидкість руху повітря у відгалуженні повітропроводу, м/с;

3600 – коефіцієнт перерахунку з м³/с у м³/год.

Згідно зі схемою, діаметр повітропроводу становить $D = 500$ мм = 0,5 м, тому радіус повітропроводу дорівнює:

$$R = \frac{D}{2} = \frac{0,5}{2} = 0,25 \text{ м.}$$

При нормативній швидкості руху повітря у відгалуженні повітропроводу $v = 4$ м/с необхідний повітрообмін становить:

$$L = 3,14 \cdot 0,25^2 \cdot 4 \cdot 3600 = 2826 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Отже, для ефективного видалення забрудненого повітря із зони проведення лабораторних робіт необхідний повітрообмін місцевої витяжної вентиляції становить приблизно 2826 м³/год. Використання такої системи дозволяє зменшити вплив пилу порошкових матеріалів, парів органічних речовин і газоподібних продуктів термічної обробки на працівників лабораторії.

5.7 Аналіз шуму та вібрації

Джерелами шуму в лабораторії можуть бути вентиляційні установки, електричні печі з системами витяжки, шліфувальні та полірувальні установки, а також інше допоміжне обладнання. Під час підготовки мікрошліфів шум і вібрація можуть виникати внаслідок роботи шліфувальних кругів та полірувальних машин.

Тривалий вплив шуму призводить до підвищеної втомлюваності, зниження концентрації уваги, погіршення працездатності та може негативно впливати на нервову систему. Вібрація, своєю чергою, може спричиняти дискомфорт і підвищувати ризик помилок під час виконання точних операцій.

Для зменшення впливу шуму та вібрації необхідно:

- використовувати справне обладнання;
- розміщувати шумне обладнання в окремих приміщеннях або на вібропоглинальних основах;
- обмежувати тривалість роботи зі шліфувальними установками;
- за потреби використовувати засоби індивідуального захисту органів слуху;
- проводити регулярний технічний огляд вентиляційних і шліфувальних установок.

За умови дотримання цих заходів рівні шуму та вібрації не повинні перевищувати допустимих значень, установлених санітарними нормами.

5.8 Електробезпека

У лабораторії використовується електричне обладнання, яке живиться від мережі змінного струму напругою 220 В. До такого обладнання належать електричні печі, аналітичні ваги, мікроскоп, мікротвердомір, вентиляційні установки, комп'ютерна техніка та інші прилади.

Основними причинами ураження електричним струмом можуть бути пошкодження ізоляції кабелів, несправність розеток, відсутність або пошкодження заземлення, потрапляння вологи на електрообладнання, а також порушення правил експлуатації приладів. Вимоги до безпечної експлуатації електроустановок і електрообладнання регламентуються НПАОП 40.1-1.21 98 [48].

Для забезпечення електробезпеки необхідно:

- перед початком роботи перевіряти зовнішній стан кабелів, вилок і розеток;
- не використовувати обладнання з пошкодженою ізоляцією;
- не торкатися електроприладів мокрими руками;
- не перевантажувати електромережу;
- забезпечувати захисне заземлення металевих корпусів обладнання;
- вимикати прилади після завершення роботи;
- у разі появи запаху горілої ізоляції, іскор або перегрівання негайно припинити роботу й повідомити відповідальну особу.

Лабораторне приміщення можна віднести до приміщень без підвищеної небезпеки ураження електричним струмом за умови нормальної вологості, відсутності струмопровідного пилу та справності електрообладнання. Однак робота з електричними печами потребує особливої уваги через поєднання електричної та термічної небезпеки.

5.9 Пожежна безпека

Лабораторне приміщення, у якому виконувалися експериментальні дослідження, розташоване в будівлі, що належить до I ступеня вогнестійкості. Під час роботи в лабораторії використовувалися електричні печі, вентиляційне обладнання, аналітичні ваги, мікроскоп, мікротвердомір, а також хімічні речовини й матеріали, необхідні для підготовки та обробки зразків молібденового сплаву TZM.

Відповідно до вимог НАПБ Б.03.002-2007 [49], за вибухопожежною та пожежною небезпекою окремі зони лабораторії можна класифікувати залежно від характеру виконуваних робіт. Частина приміщення, у якій проводяться операції з негорючими матеріалами в нагрітому стані, зокрема термічна обробка зразків у печах, належить до категорії Г, оскільки під час таких процесів відбувається виділення тепла.

Водночас у лабораторії використовуються речовини та матеріали, що можуть становити пожежну небезпеку, зокрема етиловий спирт для знежирення зразків, полігідросилозанова суспензія, полімерні та допоміжні матеріали, а також тверді горючі речовини. Тому частина приміщення, де зберігаються або застосовуються горючі та важкогорючі речовини, може бути віднесена до категорії В, якщо вона не підпадає під категорії А або Б.

З урахуванням наявності електрообладнання, горючих матеріалів і речовин, що використовуються під час підготовки та нанесення покриттів, загальну категорію пожежної небезпеки лабораторії доцільно прийняти як категорію В.

Клас вибухонебезпечної зони для даного приміщення не встановлюється, оскільки під час виконання досліджень не передбачається утворення вибухонебезпечних концентрацій газо-, паро- або пилоповітряних сумішей. Водночас відповідно до ДНАОП 0.00-1.32-01 [50] пожежонебезпечну зону можна віднести до класу П-Па, оскільки в лабораторії експлуатується

електроустаткування в середовищі, де наявні тверді горючі або важкогорючі матеріали.

План евакуації людей у разі виникнення пожежі або іншої небезпечної ситуації розміщений у доступному для працівників місці. Схема евакуації з лабораторії та поверху наведена на рисунку 5.3.

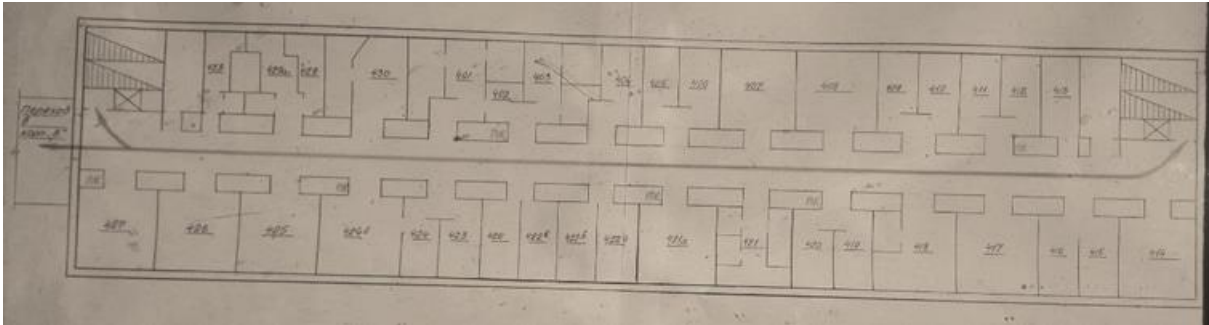


Рисунок 5.3 – План евакуації людей у разі виникнення небезпечної ситуації, корпус В, поверх 4

У разі виникнення пожежі в лабораторії передбачено використання вогнегасника типу ОУ-2, який розміщується безпосередньо в приміщенні. Такий тип вогнегасника може застосовуватися для гасіння загорянь електрообладнання, зокрема у випадку короткого замикання електропроводки або несправності електричних приладів.

Крім того, лабораторне приміщення обладнане автоматичною пожежною сигналізацією комбінованого типу. Вона реагує на появу диму та/або підвищення температури, що дозволяє своєчасно виявити небезпечну ситуацію та розпочати евакуацію або гасіння пожежі на початковій стадії.

Для запобігання виникненню пожежі під час виконання експериментальних робіт необхідно дотримуватися таких заходів:

- експлуатувати електричні печі, мікроскопи, ваги, мікротвердоміри та інше обладнання лише у справному стані;
- не залишати ввімкнені електричні печі та інші нагрівальні прилади без нагляду;

- зберігати етиловий спирт, полігідросилозан та інші хімічні речовини в закритій тарі, подалі від джерел нагрівання;
- не розміщувати папір, тканину, полімерні матеріали та інші горючі речовини поблизу печей;
- після завершення роботи вимикати електрообладнання з мережі;
- підтримувати вільний доступ до вогнегасника, евакуаційного виходу та проходів;
- проходити протипожежний інструктаж і дотримуватися встановлених правил поведінки в лабораторії;
- не палити в лабораторному приміщенні та поблизу місць зберігання хімічних речовин;
- у разі появи запаху горілої ізоляції, диму або іскор негайно припинити роботу, знеструмити обладнання за можливості та повідомити відповідальну особу.

5.10 Висновки до розділу 5

У розділі було проаналізовано умови праці під час виконання експериментальних досліджень із формування та вивчення захисних боросиліцидних покриттів на молібденовому сплаві TZM. Встановлено, що основними потенційно небезпечними та шкідливими факторами під час роботи є дія високих температур, інфрачервоне випромінювання, пил порошкових матеріалів, пари хімічних речовин, електричний струм, шум, вібрація та пожежна безпека.

Проведений аналіз параметрів лабораторного приміщення показав, що площа та об'єм, які припадають на одного працівника, відповідають установленим санітарним вимогам. Параметри мікроклімату в робочій зоні загалом відповідають нормативним значенням для категорії легких робіт Іб. Освітлення лабораторії є суміщеним і забезпечує можливість безпечного

виконання робіт, пов'язаних із підготовкою зразків, мікроскопічними дослідженнями та вимірюванням мікротвердості.

Для зниження впливу шкідливих факторів передбачено використання загальнообмінної та місцевої вентиляції, засобів індивідуального захисту, справного електрообладнання, захисного заземлення, а також дотримання правил роботи з електричними печами, порошковими матеріалами, етиловим спиртом і прекерамічними речовинами. Пожежна безпека забезпечується наявністю засобів пожежогасіння, автоматичної пожежної сигналізації, плану евакуації та дотриманням вимог протипожежного режиму.

Отже, за умови виконання правил охорони праці, електробезпеки, пожежної безпеки та виробничої санітарії умови проведення експериментальних досліджень у лабораторії є безпечними та відповідають вимогам чинних нормативних документів.

ВИСНОВКИ

У роботі розглянуто особливості захисту молібденових сплавів від високотемпературного окиснення та проаналізовано основні методи формування захисних покриттів. Встановлено, що перспективним напрямом підвищення жаростійкості сплаву TZM є створення комплексних силіцидних і боросиліцидних покриттів, здатних формувати щільний бар'єрний шар і зменшувати доступ кисню до молібденової основи.

У результаті дослідження на поверхні сплаву TZM було сформовано захисне покриття двоетапним способом: дифузійним боросиліціюванням порошковим контактним методом і подальшим нанесенням прекерамічного RHPS-покриття, модифікованого кремнієм і бором. Отримане покриття має багат шарову будову та складається із зовнішнього щільного шару товщиною (10–30) мкм і дифузійного шару товщиною (100–110) мкм, основною фазовою складовою якого є MoSi_2 .

За результатами мікроструктурного, рентгенофазового та мікрорентгеноспектрального аналізів встановлено, що зовнішній шар містить переважно кремній з незначною кількістю кисню та азоту, а дифузійний шар характеризується співвідношенням елементів, близьким до стехіометрії фази дисиліциду молібдену. Покриття має достатньо щільну структуру, зберігає цілісність і забезпечує зв'язок із молібденовою основою.

Випробування на жаростійкість при 800 °C протягом 48 годин показали високу стабільність сформованого покриття. Після окиснення не виявлено сколювання, розтріскування або відшарування, а зміна маси зразків залишалася незначною. Кінетика окиснення характеризується невеликим початковим приростом маси з подальшою стабілізацією процесу, що свідчить про ефективність сформованого захисного шару.

ДюрOMETричний аналіз показав, що після окиснення при 800 °C протягом 48 годин покриття зберігає підвищену мікротвердість у поверхневих і проміжних

шарах. Після 48 годин окиснення значення мікротвердості у зміцненій зоні становлять приблизно (1475–1044) HV.

Рентгеноструктурним аналізом після окиснення при 800 °C протягом 48 годин встановлено, що фазовий склад поверхневого шару представлений переважно MoSi_2 (60,5 %) та SiO_2 у формі кристобаліту (39,5 %). Відсутність інтенсивних рефлексів вільного кремнію свідчить про його окиснення з утворенням захисного шару діоксиду кремнію. Збереження фази MoSi_2 разом із формуванням SiO_2 підтверджує утворення силіцидно-оксидного бар'єрного шару, який сприяє підвищенню жаростійкості сплаву TZM.

В економічній частині роботи розраховано планову кошторисну вартість виконання науково-дослідної роботи, яка становить 86155,52 грн. За результатами бальної оцінки науково-технічної ефективності встановлено, що коефіцієнт умовної економічної ефективності становить 1,82, тобто перевищує одиницю. Це підтверджує доцільність виконання даної НДР.

У розділі охорони праці проаналізовано умови виконання експериментальних досліджень і визначено основні небезпечні та шкідливі фактори: високі температури, інфрачервоне випромінювання, пил порошкових матеріалів, пари хімічних речовин, електричний струм, шум, вібрацію та пожежну небезпеку. Запропоновані заходи безпеки, зокрема використання загальнообмінної та місцевої вентиляції, засобів індивідуального захисту, справного електрообладнання, захисного заземлення та дотримання правил пожежної безпеки, забезпечують безпечні умови проведення дослідження.

Отже, запропонована двоетапна обробка є перспективною для підвищення жаростійкості молібденових сплавів. Формування багатошарового боросиліцидного покриття з силіцидно-оксидним захисним шаром забезпечує стабільність поверхні сплаву TZM після окиснення при 800 °C та може бути використане для подальшого вдосконалення захисних покриттів для високотемпературного застосування.

CONCLUSIONS

The work considers the features of protecting molybdenum alloys against high-temperature oxidation and analyzes the main methods of forming protective coatings. It was established that the formation of complex silicide and borosilicide coatings is a promising approach to improving the heat resistance of the TZM alloy, as such coatings are capable of forming a dense barrier layer and reducing oxygen access to the molybdenum substrate.

As a result of the study, a protective coating was formed on the surface of the TZM alloy using a two-stage method: diffusion borosiliciding by the powder contact method followed by the application of a preceramic PHPS coating modified with silicon and boron. The obtained coating has a multilayer structure and consists of an outer dense layer with a thickness of (10–30) μm and a diffusion layer with a thickness of (100–110) μm , the main phase component of which is MoSi_2 .

According to the results of microstructural, X-ray phase, and electron probe microanalysis, it was established that the outer layer contains mainly silicon with a small amount of oxygen and nitrogen, while the diffusion layer is characterized by an elemental ratio close to the stoichiometry of the molybdenum disilicide phase. The coating has a sufficiently dense structure, retains its integrity, and provides bonding with the molybdenum substrate.

Heat resistance tests at 800 °C for 48 hours showed high stability of the formed coating. After oxidation, no chipping, cracking, or delamination was observed, and the change in sample mass remained insignificant. The oxidation kinetics are characterized by a slight initial mass gain followed by stabilization of the process, which indicates the effectiveness of the formed protective layer.

Durometric analysis showed that after oxidation at 800 °C for 48 hours, the coating retains increased microhardness in the surface and intermediate layers. After 48 hours of oxidation, the microhardness values in the strengthened zone are approximately (1475–1044) HV.

X-ray diffraction analysis after oxidation at 800 °C for 48 hours established that the phase composition of the surface layer is represented mainly by MoSi₂ (60,5 %) and SiO₂ in the form of cristobalite (39,5 %). The absence of intense reflections of free silicon indicates its oxidation with the formation of a protective silicon dioxide layer. The preservation of the MoSi₂ phase together with the formation of SiO₂ confirms the formation of a silicide-oxide barrier layer, which contributes to improving the heat resistance of the TZM alloy.

In the economic part of the work, the planned estimated cost of carrying out the research work was calculated and amounted to UAH 86155,52. According to the score-based assessment of scientific and technical efficiency, the coefficient of conditional economic efficiency was determined to be 1,82, which is greater than one. This confirms the feasibility of carrying out this research work.

In the occupational safety section, the conditions for conducting experimental research were analyzed, and the main hazardous and harmful factors were identified: high temperatures, infrared radiation, dust from powder materials, vapors of chemical substances, electric current, noise, vibration, and fire hazards. The proposed safety measures, including the use of general and local ventilation, personal protective equipment, properly functioning electrical equipment, protective grounding, and compliance with fire safety rules, ensure safe conditions for conducting the research.

Thus, the proposed two-stage treatment is promising for improving the heat resistance of molybdenum alloys. The formation of a multilayer borosilicide coating with a silicide-oxide protective layer ensures the stability of the TZM alloy surface after oxidation at 800 °C and can be used for further improvement of protective coatings for high-temperature applications.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hot deformation behaviour of Mo-TZM and understanding the restoration processes involved [Електронний ресурс] / Atanu Chaudhuri [et al.] // Acta Materialia. – 2019. – Vol. 164. – P. 153–164. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.037> (дата звернення: 20.04.2026). – Назва з екрана.
2. Production and characterization of TZM based TiC or ZrC reinforced composites prepared by spark plasma sintering (SPS) [Електронний ресурс] / Cansinem Tuzemen [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 781. – P. 433–439. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.383> (дата звернення: 21.04.2026). – Назва з екрана.
3. Pint B. A. Critical Assessment 4: Challenges in developing high temperature materials [Електронний ресурс] / B. A. Pint // Materials Science and Technology. – 2014. – Vol. 30, No. 12. – P. 1387–1391. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1179/1743284714y.0000000580> (дата звернення: 22.04.2026). – Назва з екрана.
4. Acid sites on silica-supported molybdenum oxides probed by ammonia adsorption: Experiment and theory [Електронний ресурс] / Kazuhiko Amakawa [et al.] // Molecular Catalysis. – 2019. – Vol. 478. – P. 110580. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110580> (дата звернення: 23.04.2026). – Назва з екрана.
5. Mannheim R. L. Structural identification of phases in Mo–Re alloys within the range from 5 to 95% Re [Електронний ресурс] / R. L. Mannheim, J. L. Garin // Journal of Materials Processing Technology. – 2003. – Vol. 143–144. – P. 533–538. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/s0924-0136\(03\)00342-x](https://doi.org/10.1016/s0924-0136(03)00342-x) (дата звернення: 24.04.2026). – Назва з екрана.
6. Effects of Cr₂O₃ Content on Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃ Matrix Composites [Електронний ресурс] / Kunkun Cui [et al.] // Coatings. – 2021. –

Vol. 11, No. 2. – P. 234. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/coatings11020234> (дата звернення: 25.04.2026). – Назва з екрана.

7. Fracture resistance of hierarchical Cu–Mo nanocomposite thin films [Електронний ресурс] / Yuchi Cui [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2021. – Vol. 799. – P. 139891. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139891> (дата звернення: 26.04.2026). – Назва з екрана.

8. Oxidation Protection of High-Temperature Coatings on the Surface of Mo-Based Alloys – A Review [Електронний ресурс] / Tao Fu [et al.] // Coatings. – 2022. – Vol. 12, No. 2. – P. 141. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/coatings12020141> (дата звернення: 27.04.2026). – Назва з екрана.

9. Zheng X.-Q. Slurry erosion–corrosion wear behavior in SiC-containing NaOH solutions of Mo₂NiB₂ cermets prepared by reactive sintering [Електронний ресурс] / Xiao-Qiu Zheng, Ying Liu // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – Vol. 78. – P. 193–200. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.09.017> (дата звернення: 28.04.2026). – Назва з екрана.

10. A novel slurry blending method for a uniform dispersion of carbon nanotubes in natural rubber composites [Електронний ресурс] / Jiang-Shan Gao [et al.] // Results in Physics. – 2019. – Vol. 15. – P. 102720. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102720> (дата звернення: 29.04.2026). – Назва з екрана.

11. High-temperature oxidation behaviour of slurry-based silicide coating on TZM alloy [Електронний ресурс] / D. Vijaya Lakshmi [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2026. – Vol. 135. – P. 107543. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2025.107543> (дата звернення: 30.04.2026). – Назва з екрана.

12. MoSi₂ coating on Mo substrate for short-term oxidation protection in air [Електронний ресурс] / Md Zafir Alam [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 487, No. 1–2. – P. 335–340. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.141> (дата звернення: 01.05.2026). – Назва з екрана.

13. Microstructure and mechanical properties of a $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ eutectic composite processed by laser surface melting [Электронный ресурс] / Juan A. Vega Farje [et al.] // *Materials Characterization*. – 2019. – Vol. 148. – P. 162–170. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.12.016> (дата звернення: 02.05.2026). – Назва з екрана.

14. Yang T. Oxidation behavior of Zr-Y alloyed Mo-Si-B based alloys [Электронный ресурс] / Tao Yang, Xiping Guo // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2020. – Vol. 88. – P. 105200. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105200> (дата звернення: 03.05.2026). – Назва з екрана.

15. The effect of phase chemistry on the extent of strengthening mechanisms in model Ni-Cr-Al-Ti-Mo based superalloys [Электронный ресурс] / A. J. Goodfellow [et al.] // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 153. – P. 290–302. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.04.064> (дата звернення: 04.05.2026). – Назва з екрана.

16. Formation of complex intermetallic phases in novel refractory high-entropy alloys NbMoCrTiAl and TaMoCrTiAl: Thermodynamic assessment and experimental validation [Электронный ресурс] / Franz Müller [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 842. – P. 155726. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155726> (дата звернення: 05.05.2026). – Назва з екрана.

17. Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si-Mo coating on Mo alloy at 1650 °C [Электронный ресурс] / Zhenyang Cai [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 324. – P. 182–189. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.054> (дата звернення: 06.05.2026). – Назва з екрана.

18. Development of bending tests for near shear mode interfacial toughness measurement of EB-PVD thermal barrier coatings [Электронный ресурс] / Jean-Roch Vaunois [et al.] // *Engineering Fracture Mechanics*. – 2017. – Vol. 171. – P. 110–134. –

Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2016.11.009> (дата звернення: 07.05.2026). – Назва з екрана.

19. Preparation and characterization of molybdenum disilicide coating on molybdenum substrate by air plasma spraying [Електронний ресурс] / Yi Wang [et al.] // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 284. – P. 881–888. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.029> (дата звернення: 08.05.2026). – Назва з екрана.

20. Microstructure, properties and oxidation behavior of MoSi₂–MoB–ZrO₂ coating for Mo substrate using spark plasma sintering [Електронний ресурс] / Lu Zhu [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 375. – P. 773–781. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.08.002> (дата звернення: 09.05.2026). – Назва з екрана.

21. Yavas B. A novel approach to boriding of TZM by spark plasma sintering method [Електронний ресурс] / Baris Yavas, Gultekin Goller // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – Vol. 78. – P. 273–281. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.006> (дата звернення: 10.05.2026). – Назва з екрана.

22. Experimental visualization of microstructure evolution during suspension plasma spraying of thermal barrier coatings [Електронний ресурс] / Ashish Ganvir [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Vol. 39, No. 2–3. – P. 470–481. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.023> (дата звернення: 11.05.2026). – Назва з екрана.

23. Comparative study of suspension plasma sprayed and suspension high velocity oxy-fuel sprayed YSZ thermal barrier coatings [Електронний ресурс] / Ashish Ganvir [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 268. – P. 70–76. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.054> (дата звернення: 12.05.2026). – Назва з екрана.

24. Crack-healing and 1500 °C oxidation behavior of ZrB₂- and HfB₂-MoSi₂ protective coating on TZM alloys [Електронний ресурс] / Ruixiong Zhai [et al.] // Engineering Failure Analysis. – 2025. – Vol. 179. – P. 109794. – Режим доступа:

<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2025.109794> (дата звернення: 13.05.2026). – Назва з екрана.

25. Effect of nitrogen on the formation and oxidation behavior of iron aluminide coatings [Електронний ресурс] / Y. Zhang [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200, No. 5–6. – P. 1231–1235. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.081> (дата звернення: 14.05.2026). – Назва з екрана.

26. Pochet L. F. Practical aspects of deposition of CVD SiC and boron silicon carbide onto high temperature composites [Електронний ресурс] / L. F. Pochet, P. Howard, S. Safaie // Surface and Coatings Technology. – 1996. – Vol. 86–87. – P. 135–141. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(96\)03011-3](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(96)03011-3) (дата звернення: 15.05.2026). – Назва з екрана.

27. Nyutu E. K. Formation of MoSi₂–SiO₂ coatings on molybdenum substrates by CVD/MOCVD [Електронний ресурс] / Edward K. Nyutu, Michael A. Kmetz, Steven L. Suib // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200, No. 12–13. – P. 3980–3986. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.212> (дата звернення: 16.05.2026). – Назва з екрана.

28. Low-temperature cyclic oxidation behavior of MoSi₂/Si₃N₄ nanocomposite coating formed on Mo substrate at 773 K [Електронний ресурс] / Jin-Kook Yoon [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200, No. 7. – P. 2537–2546. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.035> (дата звернення: 17.05.2026). – Назва з екрана.

29. Low-Temperature Cyclic Oxidation Behavior of MoSi₂/SiC Nanocomposite Coating Formed on Mo Substrate [Електронний ресурс] / Jin-Kook Yoon [et al.] // Materials Transactions. – 2004. – Vol. 45, No. 7. – P. 2435–2442. – Режим доступу: <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.2435> (дата звернення: 18.05.2026). – Назва з екрана.

30. Microstructure and Mechanical Properties of MoSi₂ Coating Deposited on Mo Substrate by Hot Dipping Processes [Електронний ресурс] / Yingyi Zhang [et al.] // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2019. – Vol. 14, No. 12. – P. 1680–1685. – Режим

доступу: <https://doi.org/10.1166/jno.2019.2676> (дата звернення: 19.05.2026). – Назва з екрана.

31. Effect of hot dip silicon-plating temperature on microstructure characteristics of silicide coating on tungsten substrate [Електронний ресурс] / Yingyi Zhang [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, No. 4. – P. 5223–5228. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.270> (дата звернення: 20.05.2026). – Назва з екрана.

32. Zhang Y. Microstructure and oxidation behavior of Si–MoSi₂ functionally graded coating on Mo substrate [Електронний ресурс] / Yingyi Zhang, Yungang Li, Chenguang Bai // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, No. 8. – P. 6250–6256. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.024> (дата звернення: 21.05.2026). – Назва з екрана.

33. The Characters of Mo–MoSi₂ Functionally Graded Coating [Електронний ресурс] / Ying-Yi Zhang [et al.] // High Temperature Materials and Processes. – 2014. – Vol. 33, No. 3. – P. 239–244. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1515/htmp-2013-0046> (дата звернення: 22.05.2026). – Назва з екрана.

34. Effect of hot-dip siliconizing time on phase composition and microstructure of Mo–MoSi₂ high temperature structural materials [Електронний ресурс] / Yingyi Zhang [et al.] // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45, No. 5. – P. 5588–5593. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.018> (дата звернення: 23.05.2026). – Назва з екрана.

35. Morphology of composite coatings formed on Mo1 substrate using hot-dip aluminising and micro-arc oxidation techniques [Електронний ресурс] / Shao-Peng Wang [et al.] // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 508. – P. 144761. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144761> (дата звернення: 24.05.2026). – Назва з екрана.

36. Investigation of morphology and texture properties of WSi₂ coatings on W substrate based on contact-mode AFM and EBSD [Електронний ресурс] / Yingyi Zhang [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 396. – P. 125966. – Режим

доступу: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125966> (дата звернення: 25.05.2026). – Назва з екрана.

37. Microstructure and oxidation resistance of Si-MoSi₂ ceramic coating on TZM (Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C) alloy at 1500 °C [Електронний ресурс] / Yingyi Zhang [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 431. – P. 128037. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.128037> (дата звернення: 26.05.2026). – Назва з екрана.

38. Formation of MoSi₂ and Si/MoSi₂ coatings on TZM (Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C) alloy by hot dip silicon-plating method [Електронний ресурс] / Yingyi Zhang [et al.] // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, No. 16. – P. 23053–23065. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.020> (дата звернення: 27.05.2026). – Назва з екрана.

39. Кладько В. П. Рентгенівська оптика [Електронний ресурс] : навч. посіб. / В. П. Кладько. – Київ : Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, 2006. – 298 с. – Режим доступу: http://www.x-ray.net.ua/downloads/prints/books/kladko_optics.pdf (дата звернення: 28.05.2026). – Назва з екрана.

40. Козик В. В. Економіка підприємства : підручник / В. В. Козик, О. Ю. Ємельянов, О. Я. Загорецька. – Львів : Вид-во «Новий Світ – 2000», 2025. – 278 с.

41. Волкова І. Калькуляція собівартості продукції, робіт та послуг : підручник / І. Волкова, О. Оксанич, О. Миронова. – Київ : Центр учб. літ., 2023. – 326 с.

42. Магістерська дисертація за освітньо-професійною програмою : навч. посіб. : у 2 ч. Ч. 2 : Рекомендації до проектування / уклад.: А. М. Степанчук, А. В. Мініцький, С. В. Нараєвський. – Київ : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2021. – 87 с.

43. Про охорону праці [Електронний ресурс] : Закон України від 14.10.1992 № 2694-ХІІ : чинний від 1992-10-14 ; станом на 12 верес. 2025 р. – 24 с. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12#Text> (дата звернення: 29.05.2026). – Назва з екрана.

44. ДСанПіН 3.3.2.007-98. Державні санітарні правила і норми роботи з візуальними дисплейними терміналами електронно-обчислювальних машин. – Чинний від 1998-12-10. – Вид. офіц. – Київ : МОЗ України, 1998. – 16 с.

45. ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. – Чинний від 1999-12-01. – Вид. офіц. – Київ : МОЗ України, 1999. – 10 с.

46. ДБН В.2.5-28:2018. Природне і штучне освітлення. – На заміну ДБН В.2.5-28:2006 ; чинний від 2019-03-01. – Вид. офіц. – Київ : Мінрегіон України, 2018. – 137 с.

47. Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони [Електронний ресурс] : наказ Міністерства охорони здоров'я України від 14.07.2020 № 1596 : чинний від 2020-09-04 ; станом на 16 серп. 2024 р. – 64 с. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0741-20#Text> (дата звернення: 31.05.2026). – Назва з екрана.

48. НПАОП 40.1-1.21-98. Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів. – На заміну ДНАОП 0.00-1.21-84 ; чинний від 1998-02-20. – Вид. офіц. – Київ : Держнагляд охорони праці України, 1998. – 176 с.

49. НАПБ Б.03.002-2007. Норми визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою. – На заміну НАПБ Б.07.005-86 ; чинний від 2007-12-03. – Вид. офіц. – Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2007. – 27 с.

50. ДНАОП 0.00-1.32-01. Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок. – Чинний від 2002-01-01. – Вид. офіц. – Київ : Міністерство праці та соціальної політики України, 2001. – 112 с.