

06

## Импульсное вакуумно-дуговое испарение композита $ZrB_2-SiC$ для получения аморфных покрытий $Zr-B-Si-C-(N)$

© А.П. Демиров, Д.С. Белов, Б.Б. Хайдаров, И.В. Щетинин, Р.А. Быков, Д.С. Суворов, И.В. Блинков

Национальный исследовательский технологический университет „МИСИС“, Москва, Россия

E-mail: apdemirov@misis.ru

Поступило в Редакцию 18 февраля 2026 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2026 г.

Принято к публикации 8 апреля 2026 г.

Показана возможность получения аморфных покрытий системы  $Zr-B-Si-C-(N)$  методом импульсного вакуумно-дугового осаждения с использованием композитного катода  $ZrB_2-SiC$ . Импульсный режим осаждения обеспечил минимальную термическую нагрузку, формирование однородных покрытий с низкой долей капельной фазы и их аморфное состояние.

**Ключевые слова:** аморфизация, жаростойкие покрытия, диборид циркония, карбид кремния.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.14.63303.20658

Композиты системы  $ZrB_2-SiC$  активно исследуются в виде массивных материалов [1] и покрытий [2]. Материалы на основе этой системы в аэрокосмической области рассматриваются как барьерные слои, обеспечивающие защиту от окисления и абляционного воздействия [3], в ядерной энергетике — в качестве поглощающего материала и барьерного диффузионного слоя [4]. Срок службы таких слоев определяется низкой диффузионной подвижностью компонентов в материале покрытия. Одним из путей снижения коэффициентов диффузии и повышения химической инертности является создание аморфных покрытий. Структура аморфных материалов, лишенная протяженных границ зерен, способна обеспечить высокие барьерные и коррозионные характеристики. В связи с этим актуальными становятся разработка и исследование аморфных модификаций покрытий на основе системы  $Zr-B-Si-C$ . В настоящей работе рассматриваются особенности фазообразования и элементного состава покрытий данной системы, полученных методом импульсного вакуумно-дугового метода.

Катоды для осаждения были получены методом икрового плазменного спекания из смеси порошков  $ZrB_2$  (80 vol.%) и  $SiC$  (20 vol.%) (фракция порошков 14–20  $\mu m$ ) на установке Labox-650 (температура 1600 °C, время изотермической выдержки 300 с, давление 50 МПа, скорость нагрева 1.67 °C/s, вакуум). Перед спеканием навески смешивались на шаровой мельнице при скорости вращения барабана 0.73  $s^{-1}$ , соотношении массы размольных тел к массе порошка 6:1, продолжительности смешивания 2.88  $\cdot 10^4$  s (8 h).

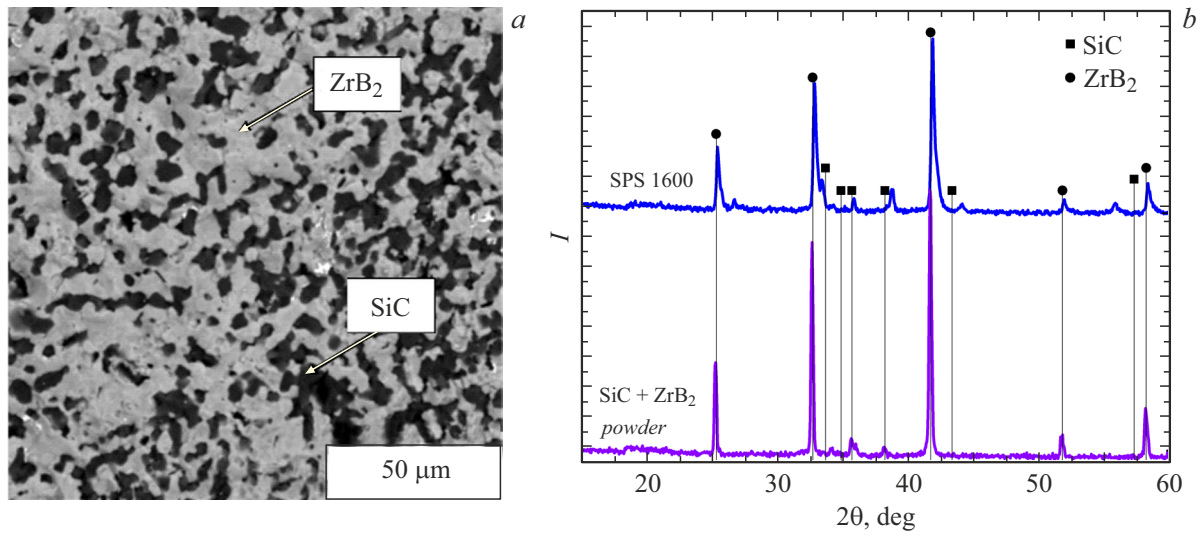
Покрытия  $Zr-B-Si-C$  осаждались импульсным вакуумно-дуговым методом: расстояние от источника до подложек составляло 300 мм, частота генерации импульсов 30 Hz, энергия в импульсе  $\sim 2$  J, время осаждения 1.08  $\cdot 10^4$  s (3 h) в атмосфере остаточного вакуума 6.67  $\cdot 10^{-3}$  Pa на подложки ВК-6 (WC-Co (6 wt.%)),

ЭК-61 (Inconel 718) и ВК-96 (вакуум-плотный  $Al_2O_3$ ). Предварительно подложки перед процессом осаждения промывались в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне при 40 °C в течение 20 min. Покрытия  $Zr-B-Si-C-N$  осаждались в аналогичных условиях, но в атмосфере  $N_2$  при 5.33  $\cdot 10^{-2}$  Pa.

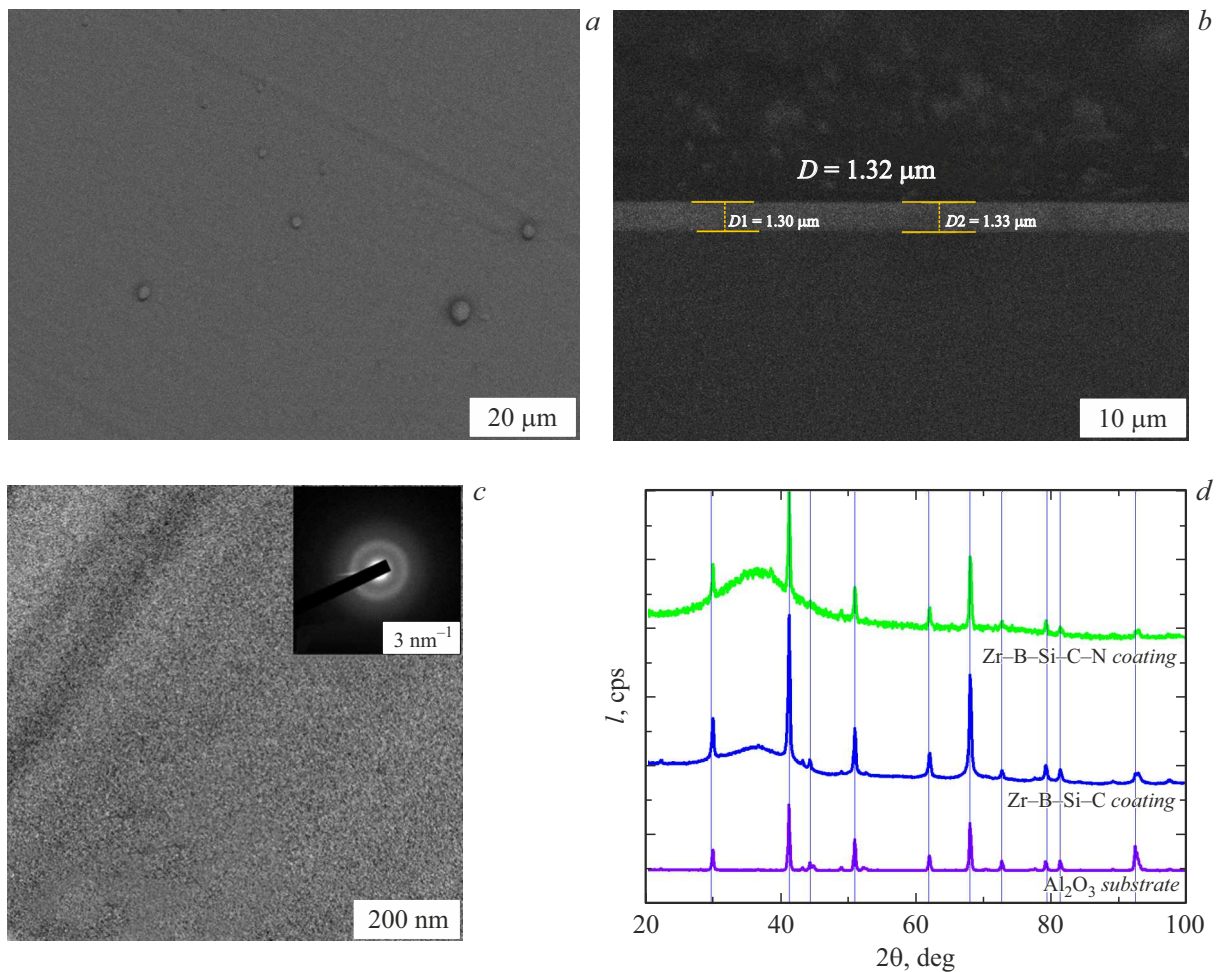
Морфология, структура, фазовый и элементный состав покрытий определялись методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Vega 3SB, Tescan, Чехия), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEM-2100, JEOL, Япония), рентгенофазового анализа (Ultima 4, Rigaku, Япония) с использованием излучения  $CoK_{\alpha}$ , рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (PHI-5500, Physical Electronics, США). Для получения профилей концентраций по глубине использовали травление ионами Ar с энергией 2 keV, растр 2  $\times$  2 mm, скорость травления около 10 nm/min.

Спеченные катоды состояли из двух фаз: матрицы  $ZrB_2$  и включений  $SiC$  произвольной формы, что подтверждается изображением поверхности (рис. 1, a) и пиками, обнаруженными на дифрактограмме (рис. 1, b). Наблюдаемое уширение рефлексов на дифрактограмме для спеченного компакта (полуширина рефлекса 101 для  $ZrB_2$  увеличилась с 0.22 до 0.44°) может быть связано с формированием линейных дефектов при приложении нагрузки в процессе спекания.

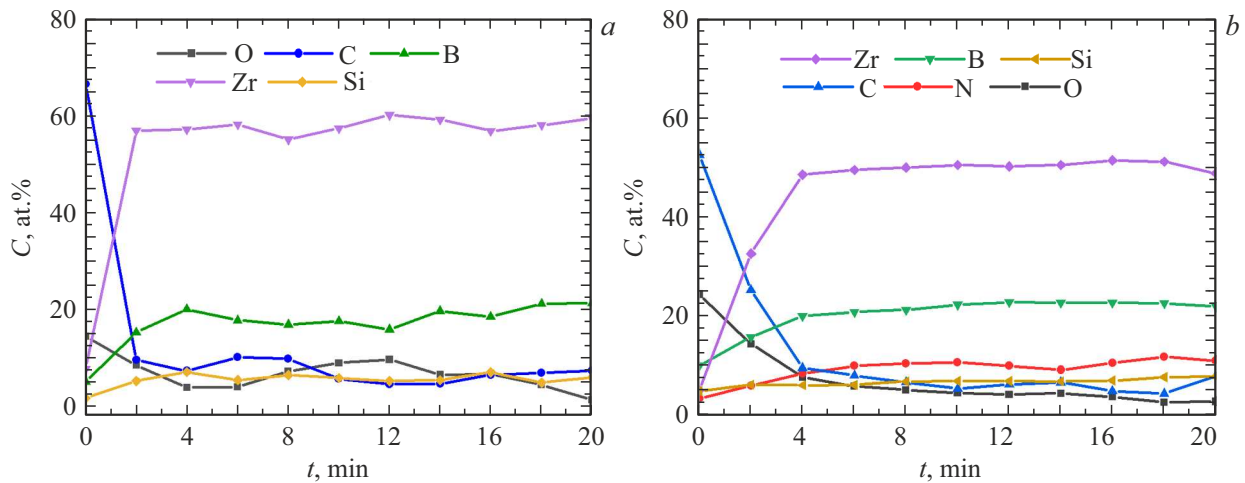
Осажденные покрытия имели незначительное содержание капельной фазы (плотность капель 12.4  $\mu m^{-2}$ ; в дополнительных материалах, доступных онлайн, показано, что плотность капель для аналогичных покрытий, полученных с использованием стационарной дуги, составляет 48.9  $\mu m^{-2}$ ) (рис. 2, a), что связывается с уменьшением термической нагрузки на катод в процессе осаждения. Для покрытий  $Zr-B-Si-C$  и  $Zr-B-Si-C-N$  толщина составляла порядка 1.3  $\mu m$  (рис. 2, b). Покрытия являются аморфными: на ПЭМ-изображениях отсут-



**Рис. 1.** СЭМ-изображение поверхности спеченного катода, полученное в режиме отраженных электронов (a), и дифрактограммы исходной порошковой смеси ( $SiC+ZrB_2$ ) и спеченного компакта (SPS 1600) (b).



**Рис. 2.** Типичные СЭМ-изображения поверхности (a) и торца (с указанием толщины покрытия) (b), ПЭМ-изображение и электронограмма для изображенной области (c) и дифрактограммы (d) для покрытий  $Zr-B-Si-C-(N)$ .



**Рис. 3.** Концентрационные профили элементов в покрытиях  $Zr-B-Si-C$  (a) и  $Zr-B-Si-C-N$  (b) (скорость травления 10 nm/min).

ствует кристаллическая структура, на электронограмме присутствует только гало (рис. 2, c), а на дифрактограммах заметны только пики подложки и гало в области малых углов дифракции (рис. 2, d).

Аморфизация системы при осаждении может быть объяснена правилом формирования объемных аморфных материалов Иноуэ [5]: все компоненты системы имеют отрицательные энтальпии смешивания [6] (инфографика приведена в [дополнительных материалах](#)) и скорость охлаждения системы при конденсации плазменного потока на подложке составляет сотни градусов в секунду [7]. При этом использование импульсного метода осаждения позволяет уменьшить нагрев подложки и избежать кристаллизации аморфного покрытия.

Элементный состав покрытий оценивался по концентрационным профилям элементов, которые были получены методом РФЭС (рис. 3), поскольку наличие легких элементов (бора, углерода, кремния) в составе катода и покрытиях ограничивает использование метода энергодисперсионной спектроскопии для количественной оценки элементного состава. Заметна существенная разница между составами покрытия и распыляемого катода: повышенное содержание Zr и низкая концентрация B, C и Si. Это может быть связано с несколькими факторами. Во-первых, соотношение элементов в плазме может существенно отличаться от соотношения в катоде. Это характерно для боридов, карбидов и силицидов. Так, в [8] показано, что для катода  $Zr-76\% Si$  в составе плазмы преобладают ионы  $Zr^{2+}$  (73 at.%), а в [9] демонстрируется, что для SiC-катода содержание ионов Si в плазме составляло 60 at.%. Во-вторых, кинетическая энергия ионов B, C и Si из-за их меньшей массы будет существенно ниже, чем у Zr, при равенстве их скоростей, что снижает вероятность достижения поверхности субстрата ионами более легких элементов из-за потери энергии при столкновении с атомами остаточного газа.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения для покрытий  $Zr-B-Si-C$  и  $Zr-B-Si-C-N$  подтверждают активное взаимодействие компонентов покрытия друг с другом. В спектре  $Zr3d$  для обоих покрытий выделено три дублета: первый при 179.1–179.3 eV соответствует  $ZrB_2$ ,  $ZrC$  [10]; второй расположен при 179.5–180.4 eV, что близко по справочным данным к связям  $Zr-N$ ,  $Zr-Si$  (180.9 eV [11]); третий при 182.4–182.6 eV отвечает  $ZrO_2$ . В спектре  $Si2p$  для покрытия  $Zr-B-Si-C$  обнаружен один дублет (98.8 eV). Это значение попадает в область силицидов [12]. Дополнительные пики в покрытии  $Zr-B-Si-C-N$  при 100.9 и 102.6 eV соответствуют смешанным связям  $Si-Si/Si-O/Si-N$ . Для  $B1s$  наблюдается один пик при 187.5–187.7 eV, что соответствует бориду  $ZrB_2$  (187.9 eV) [13]. Для  $C1s$  энергия связи ( $E_b$ ) карбидного пика находится в диапазоне 282.5–282.7 eV, что может соответствовать смешанной связи  $Si-C-Zr$ . Справочные значения  $E_b$ : в SiC — 283.0 eV [14], в  $ZrC$  — 282.1 eV [15]. В спектре  $N1s$  наблюдается один пик,  $E_b = 397.1$  eV, что может означать связи  $Si-N$  (397.4 eV) [16] и  $Zr-N$  (397.7 eV) [11]. В спектрах Si и Zr дублеты, соответствующие связям с нитридом, также присутствуют.

Отсутствие существенной неоднородности элементного состава в покрытии, которая присутствовала в катоде, связано с тем, что характерный размер катодного пятна (порядка 100  $\mu m$ ), в котором происходит переход материала в пар, больше размера наполнителя (SiC на рис. 1, a). СЭМ-изображения катода после осаждения приведены в [дополнительных материалах](#).

Таким образом, показана возможность получения аморфных покрытий на основе системы  $Zr-B-Si-C-(N)$  методом импульсного вакуумно-дугового осаждения. Применение импульсного режима позволило минимизировать термическую нагрузку

на подложку и катод, что обеспечило формирование однородных покрытий с низким содержанием капельной фазы. Анализ структуры покрытий показал их аморфное состояние, обусловленное формированием сложной сети химических связей (Zr–B, Zr–C, Si–C, а при введении азота — Zr–N и Si–N) и высокой скоростью охлаждения плазменного потока. Наблюдаемое отклонение элементного состава покрытия от состава катода, характеризующееся обогащением цирконием, объясняется особенностями плазмообразования и переноса ионов.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-00438 (<https://rscf.ru/project/25-19-00438/>).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] В.В. Шмаков, А.С. Буюков, С.П. Буюкова, Письма в ЖТФ, **50** (22), 11 (2024). DOI: 10.21883/PJTF.2023.21.56462.19673 [V.V. Shmakov, A.S. Buyakov, S.P. Buyakova, Tech. Phys. Lett., **50** (11), 63 (2024). DOI: 10.21883/PJTF.2023.21.56462.19673].
- [2] Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Е.А. Левашов, Письма в ЖТФ, **46** (4), 30 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.04.49047.18057 [F.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashov, Tech. Phys. Lett., **46** (2), 179 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020020224].
- [3] J. Hao, J. Li, B. Zou, X. Cai, W. Shi, Y. Tan, J. Eur. Ceram. Soc., **42** (5), 2097 (2022). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.020
- [4] G. de la Cuerda-Velázquez, E. Carella, M. Monclús, Y. Mendez-González, F.J. Sánchez, R. Gonzalez-Arrabal, Surf. Coat. Technol., **499**, 131897 (2025). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2025.131897
- [5] A. Inoue, F. Kong, X. Zhu, J. Chen, H. Men, W.J. Botta, J. Alloys Compd., **979**, 173546 (2024). DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.173546
- [6] A. Takeuchi, A. Inoue, Mater. Trans., **46** (12), 2817 (2005). DOI: 10.2320/matertrans.46.2817
- [7] K. Wiczerzak, A. Sharma, C. Hain, J. Michler, Mater. Des., **230**, 111994 (2023). DOI: 10.1016/j.matdes.2023.111994
- [8] B.A. Eizner, G.V. Markov, A.A. Minevich, Surf. Coat. Technol., **79** (1-3), 178 (1996). DOI: 10.1016/0257-8972(95)02427-1
- [9] J. Sasaki, I.G. Brown, J. Appl. Phys., **66** (11), 5198 (1989). DOI: 10.1063/1.343756
- [10] R. Singh, M. Trenary, Y. Paderno, Surf. Sci. Spectra, **7** (4), 310 (2000). DOI: 10.1116/1.1376317
- [11] S. Badrinarayanan, S. Sinha, A.B. Mandale, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **49** (1), 30 (1989). DOI: 10.1016/0368-2048(89)85018-2
- [12] T. Yamauchi, H. Kitamura, N. Wakai, S. Zaima, Y. Koide, Y. Yasuda, J. Vac. Sci. Technol. A, **11** (5), 2619 (1993). DOI: 10.1116/1.578616
- [13] G. Mavel, J. Escard, P. Costa, J. Castaing, Surf. Sci., **35**, 109 (1973). DOI: 10.1016/0039-6028(73)90207-0
- [14] J.R. Waldrop, R.W. Grant, Y.C. Wang, R.F. Davis, J. Appl. Phys., **72** (10), 4757 (1992). DOI: 10.1063/1.352065
- [15] R. Kaufmann, H. Klewe-Nebenius, H. Moers, G. Pfennig, H. Jenett, H.J. Ache, Surf. Interface Anal., **11** (10), 502 (1988). DOI: 10.1002/sia.740111003
- [16] H. Kobayashi, T. Mizokuro, Y. Nakato, K. Yoneda, Y. Todokoro, Appl. Phys. Lett., **71** (14), 1978 (1997). DOI: 10.1063/1.119760