

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ**  
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение**  
**высшего образования «Национальный исследовательский технологический**  
**университет «МИСИС»**

*На правах рукописи*

Синицын Дмитрий Юрьевич

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМ  $\text{MoSi}_2$ –  
 $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrB}_2$ – $\text{MoSi}_2$ – $\text{SiC}$  НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ РАБОТЫ  
В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР**

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук

доцент ФГАОУ ВО НИТУ «МИСИС»

Аникин Вячеслав Николаевич

Москва, 2023

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 УМ: определение, методы изготовления и схемы армирования	11
1.1.1 Основные требования к жаростойким защитным покрытиям	12
1.2 Силицирование углеродных материалов	13
1.2.1 Основные способы силицирования	14
1.2.2 Влияние различных факторов на процесс жидкофазного силицирования	15
1.2.3 Перспективы применения силицированных УМ	16
1.3 Высокотемпературные покрытия для защиты углеродных композиционных материалов от окисления	16
1.3.1 Покрытия на основе $ZrO_2$	16
1.3.2 Покрытия на основе $MoSi_2$	18
1.3.3 Покрытия на основе $SiC$	20
1.3.4 Покрытия на основе $ZrB_2 - SiC$	22
1.3.5 Покрытия на основе $ZrB_2$ и $MoSi_2$	24
1.3.6 Многокомпонентные покрытия на основе $ZrB_2$ и $HfB_2$	26
1.4 Выводы по главе	32
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Исходные материалы	34
2.1 Измерение толщины покрытия	35
2.2 Анализ микроструктуры и состава	36
2.3 Метод качественной оценки сцепления покрытия с основой	37
2.4 Определение химического состава гравиметрическим методом	37
2.5 Определение прочности на трехточечный изгиб	38
2.6 Определение ударной вязкости	38
2.7 Определение твёрдости образцов с покрытиями	39
2.8 Определение температуропроводности методом лазерной вспышки	39
2.9 Определение теплопроводности стационарным методом	40
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ $MoSi_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$	41
3.1 Состав и структура покрытий $MoSi_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$	41
3.2 Испытания на трехточечный изгиб	44

3.3 Испытания на жаростойкость в динамическом газовом потоке покрытий системы $\text{MoSi}_2$ – $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ при различных углах воздействия .....	48
3.4 Выводы по главе .....	55
ГЛАВА 4. ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ $\text{ZrB}_2$ – $\text{SiC}$ – $\text{MoSi}_2$ .....	56
4.1 Описание метода нанесения покрытий системы $\text{ZrB}_2$ – $\text{SiC}$ – $\text{MoSi}_2$ на УМ.....	56
4.2 Исследование влияния параметров горячего прессования на структуру и свойства покрытий на основе системы $\text{ZrB}_2$ – $\text{MoSi}_2$ – $\text{SiC}$ .....	57
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ С ПОКРЫТИЯМИ СИСТЕМЫ $\text{ZrB}_2$ – $\text{MoSi}_2$ – $\text{SiC}$ .....	74
5.1 Исследование физико-механических свойств образцов с покрытиями системы $\text{ZrB}_2$ – $\text{MoSi}_2$ – $\text{SiC}$ .....	74
5.1.1 Определение прочности образцов с покрытиями на изгиб (убрать?) .....	74
5.1.2 Определение твёрдости образцов с покрытиями .....	75
5.1.3 Определение ударной вязкости образцов с покрытиями .....	76
5.2. Исследование теплофизических свойств образцов с покрытиями системы $\text{ZrB}_2$ – $\text{MoSi}_2$ – $\text{SiC}$ .....	77
5.2.1 Определение температуропроводности образцов с покрытиями .....	77
5.2.2 Определение теплопроводности образцов с покрытиями .....	80
5.3 Моделирование напряженно-деформированного состояния углеродного материала с покрытиями с различным соотношением $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$ на основе данных о прочности на изгиб83 .....	84
5.3.1 Теоретические основы моделирования .....	84
5.3.2 Результаты и обсуждение .....	84
5.4 Испытания образцов с покрытиями на жаростойкость .....	93
5.4.1 Испытания образцов с покрытиями на кратковременную жаростойкость.....	93
5.4.2 Испытания образцов с покрытиями на длительную жаростойкость.....	98
5.4.3 Газодинамические испытания покрытия системы $\text{ZrB}_2$ – $\text{MoSi}_2$ – $\text{SiC}$ в потоке диссоциированной плазмы .....	101
5.4.3.1 Описание установки и параметры испытаний.....	101
5.4.3.2 Результаты и обсуждение .....	103
5.5 Механизм многоуровневой защиты в покрытии системы $\text{ZrB}_2$ – $\text{MoSi}_2$ – $\text{SiC}$ .....	110
5.6 Выводы по главе .....	112
ВЫВОДЫ .....	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	114

ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	128
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	128
ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....	129
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	141

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря развитию инженерной мысли с каждым годом создаются двигатели нового поколения со всё возрастающими эксплуатационными и экономическими показателями для уменьшения времени стыковки космических орбитальных станций. Элементы конструкций, как правило, работают в окислительной атмосфере при температурах 2000 °С и выше [1].

Также немаловажным требованием к современным материалам наряду с жаростойкостью является наличие высоких удельных (главным образом прочностных) характеристик.

Именно высокими удельными характеристиками, которые способны повышаться с ростом температуры, обладают углеродные материалы (УМ). Данный класс материалов обладает высокой термомеханической стойкостью, низким коэффициентом термического расширения (КТР) в продольном и поперечном направлениях [2], низкой плотностью, что снижает конечный вес летательного аппарата и/или отдельных его элементов и расходы на топливо.

При всех достоинствах УМ подвержены окислению кислородом при температурах выше 400 °С с образованием оксидов углерода СО и СО<sub>2</sub> [3, 4].

В этой связи одной из актуальных задач авиационной отрасли является создание новых антиокислительных покрытий для деталей летательных и космических аппаратов, которые при полете подвергаются одновременно механическому износу и воздействию коррозионно-активных сред.

Жаростойкое покрытие должно выдерживать высокие температуры: не ниже 1500 °С длительное время и кратковременно, не менее 20 сек, выше 2000 °С.

На данный момент одним из наиболее перспективных материалов для покрытий является ультравысокотемпературная керамика (УВТК).

Используемые ранее жаростойкие сплавы и оксидная керамика, работающая до 1110 – 1200 °С за счёт образования оксидной плёнки, и материалы класса С–SiC, обеспечивающие удовлетворительную работу при температурах не выше 1650 °С [5, 6] благодаря плёнке оксида кремния, который переходит в расплав выше 1400 °С и выше 1650 °С испаряется, не удовлетворяют современным требованиям.

Наиболее обширные и передовые работы среди отечественных разработок по УВТК проведены в ФГАОУ ВО НИТУ «МИСИС» под руководством д.т.н., проф. Левашова Е.А., МАИ – к.т.н. Астапова А.Н. [7 – 9], ВИАМ – академика РАН Каблова Е.Н. и Гращенкова Д.В. [10, 11], ИОНХ – академика РАН Кузнецова Н.Т., чл-корр. РАН Севастьянова В.Г., д.х.н. Симоненко Е.П., ФГБОУ ВО «СПбГТУ» – д.т.н. Орданьяна С.С. [12] и др.

Данные коллективы преимущественно исследуют керамические материалы и покрытия на основе системы  $Zr(Hf) - B - Si$  с различными добавками, получаемые методами: искрового плазменного спекания (ИПС), магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), горячего прессования и сочетанием этих методов. При эксплуатации этих материалов в высокоэнтальпийных кислородсодержащих газовых потоках защита от окисления осуществляется за счёт формирования тугоплавких стёкол и образования фаз, замедляющих диффузию кислорода к поверхности защищаемого материала.

В упомянутых работах значительное внимание уделено технологии получения монолитных образцов с заданным фазовым составом, при этом отсутствует анализ влияния соотношения тугоплавких фаз на антиокислительные свойства покрытия.

Также в литературе имеются лишь отдельные публикации по использованию одновременно взаимно измельчающих друг друга дисилицида молибдена и карбида кремния в составе покрытий. В данной работе будут изучены покрытия на основе систем  $MoSi_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$ , а также  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  со сложной архитектурой, имеющие в составе  $SiC$  и  $MoSi_2$ , а также изучено влияние соотношения  $MoSi_2/ZrB_2$  на физико-механические свойства, что не было исследовано другими авторами.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в рамках проекта Министерства образования и науки RFMEF157814X0044.

## **Цели работы**

Целью работы является повышение жаростойкости УМ для работы в окислительной атмосфере при температурах долговременно выше  $1500\text{ }^{\circ}C$  и кратковременно выше  $2000\text{ }^{\circ}C$  за счёт подбора соотношений компонентов и оптимизации фазового состава, механических свойств покрытий систем  $MoSi_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$  и  $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$  и методов их нанесения.

Для достижения заявленной цели решали указанные ниже задачи:

– выбрать на основе аналитического обзора имеющихся публикаций по данной тематике материал покрытия и наиболее технологически простой, экономичный и эффективный метод его нанесения;

– исследовать влияние соотношения  $MoSi_2/(ZrO_2 - Y_2O_3)$  на механические свойства и жаростойкость покрытия на основе системы  $MoSi_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$ ;

– исследовать влияние параметров (температура, давление, время выдержки) горячего прессования на структуру и свойства покрытий на основе системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  с различным соотношением компонентов  $MoSi_2/ZrB_2$  и различными барьерными слоями;

– исследовать влияние соотношения  $MoSi_2/ZrB_2$  на структуру, физико-механические свойства и жаростойкость материала с покрытием на основе системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  после жидкофазного силицирования;

– с использованием метода конечных элементов разработать математическую модель напряженно-деформированного состояния материала с покрытием с целью оптимизации его структуры и свойств;

– получить партию опытных образцов материала с покрытием системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  по установленным оптимальным режимам, исследовать их механические свойства, провести испытания на жаростойкость и выбрать наилучший состав УМ с покрытием, пригодный для работы в окислительной атмосфере при температурах выше  $1500\text{ }^{\circ}C$  не менее 400 сек и не менее 20 сек выше  $2000\text{ }^{\circ}C$ .

### **Научная новизна**

1. Выявлены закономерности влияния соотношения компонентов покрытия на основе системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  физико-механические свойства и показатели жаростойкости углеродных материалов. Установлено, что при соотношении в покрытии компонентов  $MoSi_2/ZrB_2 = 0,14 - 0,45$  (10 – 25 масс. %  $MoSi_2$  и 55 – 70 масс. %  $ZrB_2$ ) и постоянной доле  $SiC$  (20 масс. %) достигаются наиболее высокие показатели прочности на изгиб (182 МПа), твёрдости (38,3 HRF) и жаростойкости (0,0011 мг/(мм<sup>2</sup>·с)) для покрытия с  $MoSi_2/ZrB_2 = 0,33$  (20 масс. %  $MoSi_2$  и 60 масс. %  $ZrB_2$ ).

2. На основе метода конечных элементов разработана математическая модель напряженно-деформированного состояния углеродного материала с покрытием на основе системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  в интервале соотношений  $MoSi_2/ZrB_2 = 0 - 1$  (0 – 40 масс. %  $MoSi_2$  и 40 – 80 масс. %  $ZrB_2$ ), позволяющая спрогнозировать прочностные характеристики материала в зависимости от химического состава и заранее устанавливать режимы формирования покрытий с заданными функциональными свойствами.

## Практическая значимость

1. Разработано покрытие системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ , образующее сложную архитектуру и метод его получения, способное работать в окислительной атмосфере при температуре выше  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  и противостоящего механическому воздействию высокоэнтальпийного набегающего потока благодаря эффекту самозалечивания при образовании стекловидной плёнки  $SiO_2/ZrSiO_4/SiO_2$  и тугоплавкого каркаса из  $MoSi_2$ . (Пат. РФ №2621506, 2017; Пат. РФ № 2662520, 2018; Пат. РФ № 2714978, 2020).

2. На основе проведенных стендовых испытаний покрытия системы  $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$  на высокочастотном индукционном плазматроне ВГУ-4 в ИПМех им. Ишлинского при постоянной мощности 70 кВт в дозвуковом потоке диссоциированного воздуха при угле атаки  $30^\circ$ , давлении в барокамере от 100 до 300 гПа в течение 270 сек показано, что материал покрытия способен работать при температуре выше  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  без разрушения 20 сек и длительно (250 сек) при температуре до  $1850\text{ }^\circ\text{C}$ .

2. Установлено, что унос массы покрытия на основе  $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$  (ZSM20) составляет  $0,01\text{ мг/мм}^2$  за время более 20 сек при температуре выше  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ , что сопоставимо с уносом массы для более тяжёлой монолитной керамики.

3. Показано увеличение прочности на изгиб образцов УМ с покрытием при дополнительном силицировании – 2 – 3,5 раза по сравнению с исходным УМ.

4. На основе проведенных стендовых испытаний на сдвоенной установке высокоскоростного газопламенного и плазменного напыления HVP в режиме газопламенного пистолета в ООО «Технологические системы защитных покрытий» («ТСЗП») образцов углеродного материала (УМ) с покрытиями состава  $MoSi_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$  установлена их работоспособность при  $2100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 сек.

### Основные положения, выносимые на защиту:

– результаты исследования влияния параметров (температура, давление, время выдержки) горячего прессования на структуру и свойства покрытий на основе системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  с различным соотношением компонентов  $MoSi_2/ZrB_2$  и различными барьерными слоями;

– установленные закономерности влияния соотношения  $MoSi_2/ZrB_2$  на структуру, физико-механические свойства и жаростойкость материала с покрытием на основе системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  после жидкофазного силицирования;

– разработанная математическая модель напряженно-деформированного состояния материала с покрытием.

– результаты испытаний на жаростойкость материала с покрытиями на основе систем  $\text{MoSi}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrB}_2 - \text{MoSi}_2 - \text{SiC}$ .

### **Личный вклад автора**

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены полученные автором и его соавторами результаты.

В процессе подготовки работы автором подготовлена и поставлена преобладающая часть экспериментов, проведена обработка, обобщение и анализ полученных данных. Обсуждение данных проведено автором совместно с научным руководителем, а выводы написаны лично автором.

### **Апробация работы**

Результаты исследования доложены и опубликованы на следующих конференциях: 10-й международной конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии». (2016, ФГБНУ «ТИСНУМ», г. Троицк); VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи НАНО 2016 (2016, ИМЕТ РАН, г. Москва); VI международная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий» (2017, НИЯУ «МИФИ», г. Москва); IV Всероссийская научно техническая конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» (2020, ФГУП «ВИАМ», г. Москва); 14-й международной конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии». (2022, ФГБНУ «ТИСНУМ», г. Троицк).

### **Публикации**

По теме диссертации имеется 11 работ, в том числе 4 статьи, 1 из которых в журнале из перечня ВАК и 3 входящих в базу данных Scopus, 3 патента, 4 тезиса докладов в сборниках трудов конференций.

## **Структура и объем работы**

Работа содержит введение, 5 глав, список использованных источников и три приложения. Работа изложена на 145 листах, содержит 58 рисунков, 22 таблицы и 160 литературных источников.

## ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 УМ: определение, методы изготовления и схемы армирования

Углеродные материалы (УМ) объединяют класс материалов, представляющих собой продукты переработки коксо-пековых композиций (графиты мелкозернистые плотные (МПП-6, МПП-7, МПП-8), графиты малозольные (ГМЗ) и другие), пироуглерод (ПУ) и стеклоуглерод (СУ), а также композиты на их основе. Композиты представляют собой матрицу из углеродного материала, армированного упрочняющими углеродными волокнами. В качестве волокон наиболее часто используют полиакрилонитрильные (ПАН), вискозные, гидратцеллюлозные (ГТЦ) волокна, а в качестве материала матрицы – пироуглерод (ПУ), стеклоуглерод (СУ) (неупорядоченная форма углерода) и углерод на основе пеков.

При выборе волокна предпочтительным является использование графитированных высокопрочных (предел прочности на растяжение,  $\sigma_b > 250$  МПа) и высокомодульных (модуль Юнга,  $E > 300$  ГПа) волокон, например, марок УКН, ВМН, КУЛОН на основе ПАН, что позволяет повысить рабочие температуры УМ до 1000 °С и выше.

При выборе материала матрицы, служащей для объединения компонентов в единую систему, защиты волокон и передачи на них усилия в процессе работы УМ, предпочтение отдают пекам и органическим смолам с высокой долей коксового остатка и низким давлением паров при карбонизации.

Матрицу УМ получают по одной из следующих технологий: жидкофазной, газофазной и комбинированной [13 – 17].

Углеродный материал с 2D схемой армирования является наиболее распространенным в качестве элементов конструкций в авиации благодаря низкой плотности (1,22 г/см<sup>3</sup>) [18].

Для защиты от окисления УМ применяют различные подходы: управление структурой углеродного материала (УМ) (карбонизация под давлением) позволяет получить плотный композит с повышенной относительно низкотемпературных композитов жаростойкостью до 900°С [19, 20]), а также ингибирование матрицы [3] и нанесение теплозащитных покрытий на поверхность волокон [21 – 23] не дают удовлетворительных результатов. Последние два метода имеют общий недостаток – затруднительно сохранить механические свойства на границе матрица-волокно и при этом не удастся получить требуемых показателей жаростойкости.

Поэтому для повышения стойкости материала к окислению необходимо нанесение жаростойких покрытий, так как это является одним из немногих методов, позволяющих повысить жаростойкость УМ без ухудшения его эксплуатационных свойств.

### 1.1.1 Основные требования к жаростойким защитным покрытиям

УМ находят применение в качестве элементов гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА) (обтекатели, ведущие острые кромки), проточных трактов и тормозных дисков и т.д. В отличие от керамических материалов, которые ввиду низкой ударной вязкости (высокой хрупкости), низкой технологичности (их можно изготовить ограниченным числом методов: горячее прессование (ГП), искровое плазменное спекание (ИПС), методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)) не могут быть использованы в крупногабаритных конструкциях (в основном применяются для обтекателей), УМ не имеют указанных недостатков [24, 25].

Для того, чтобы понять современные требования к покрытиям необходимо обратиться к истории развития аэрокосмической отрасли. Со времён разработки Бурана (СССР) и Шаттла (США) значительно увеличились скорости полёта, что потребовало уменьшения радиуса ведущих кромок ( $R_n$ ) на три-четыре порядка от десятков см до десятых мм. При этом температура поверхности кромки увеличивается при уменьшении её радиуса. Согласно построенной на примере SHARP-CTV модели, учитывающей рекомбинацию атомов и ионов азота и кислорода, набегающий поток формирует перед поверхностью аппарата ударную волну [26 – 28]. Торможение потока происходит на поверхности, перпендикулярной его направлению. При достаточно высоких значениях энтальпии газ претерпевает сжатие и дальнейшую диссоциацию, и ионизацию (первым диссоциирует кислород благодаря в 2 раза более низкой энергии связи по сравнению с азотом).

Также стоит отметить, что тангенциальные (касательные) напряжения и напряжения сдвига прямо пропорционально возрастают с увеличением толщины покрытия [29], поэтому не следует наносить покрытия толще 120 мкм во избежание их растрескивания [30, 31].

Кроме того, при большой толщине покрытия ускоряется унос частиц и фаз, находящихся в вязко-текучем состоянии, что приводит к обнажению неокисленных участков. Это также говорит в пользу относительно тонких покрытий.

Из сказанного выше становится ясно, что покрытие должно иметь высокую жаростойкость (как можно более низкое значение нормированного на площадь показателя изменения массы,  $\Delta m/S$ ) и высокую величину адгезии – сцепления с подложкой, отсутствие пор и трещин.

Также покрытие должно иметь необходимый комплекс физико-механических свойств, взаимосвязь между которыми характеризуется обобщённым критерием термостойкости [32]:

величина термостойкости прямо пропорциональна теплопроводности покрытия, его пределу прочности на растяжение и обратно пропорциональна КТР и модулю Юнга.

$$k = \frac{(1-\nu)\lambda\sigma_{\text{раст}}}{\alpha E}, \quad (1)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона

$\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м·К)

$\sigma_{\text{раст}}$  – предел прочности на растяжение, МПа

$\alpha$  – КТР, К<sup>-1</sup>

$E$  – модуль Юнга, МПа

Как следует из формулы для достижения оптимума свойств необходимо, чтобы теплопроводность покрытия была достаточно высока, а значение КТР должно быть близко к КТР подложки (в идеале разница не более 10 %), чтобы снизить величину термических напряжений, приводящих к растрескиванию.

Также с физико-механической точки зрения жаростойкость может быть повышена благодаря использованию компонентов композиционного покрытия, образующих в процессе его работы фазы стеклоподобных плёнок, способных залечить образующиеся в процессе работы покрытия трещины и отражать набегающий высокоэнтальпийный тепловой поток.

Также играет роль воспроизводимость и технологическая простота способа нанесения покрытия.

Существует многообразие методов нанесения покрытий, которые делят на несколько больших групп: химические (CVD), физические (PVD, arc-PVD, ионно-плазменное напыление и другие плазменные методы, нанесение из растворов и суспензий (шликерный, золь-гель, воздушно-капельный и другие).

В данном обзоре основное внимание уделено видам жаростойких покрытий и методам, которые наиболее применимы для создания жаростойких покрытий на поверхности углеродных материалов, а также рассмотрен процесс силицирования как один из способов повышения жаростойкости УМ вплоть до 1600 °С.

## 1.2 Силицирование углеродных материалов

Силицирование – объемная пропитка кремнием, в результате которой основными фазами в случае углеродного материала являются карбид кремния (чаще всего  $\beta$ -SiC), остаточный

углерод, диоксид кремния и непрореагировавший кремний. Карбид кремния имеет высокую теплопроводность, низкий КТР и наибольшую жаростойкость по сравнению с другими карбидами [33], что согласуется с уравнением (1).

Ниже рассмотрены основные методы силицирования.

### 1.2.1 Основные способы силицирования

Основными разновидностями силицирования являются жидкофазное силицирование (LSi), парофазное (подвид химического осаждения из паровой фазы (CVI), «внутреннее силицирование» и пропитка прекурсором с его последующим пиролизом (PIP).

В методе CVI проводят пиролиз метилтрихлорсилана ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) и других кремнийсодержащих соединений при 1000 – 1200 °С в восстановительной (водород) или инертной (аргон, азот) среде газа-носителя [34, 35]. В виду отсутствия непосредственного взаимодействия волокон и кремния из газовой фазы удается сохранить их целостность. При этом процесс продолжительный по времени и не является экологически безопасным из-за применения токсичных веществ.

В методе «внутреннего силицирования» смешивают порошок кремния, углеродные волокна и фенолформальдегидную смолу (ФФС) в качестве связующего, горячепрессуют выше температуры 190 С, карбонизируют при 900 С и термообработывают выше 1410 С для формирования карбида кремния [35]. Главный недостаток метода – высокая пористость конечных заготовок, которая устраняется только с помощью других методов.

В методе PIP в качестве жидкого прекурсора для пропитки углеродных материалов используют различные силаны. После отверждения прекурсора с целью получения кремния проводят термообработку заготовки, в процессе которой прекурсор пиролизуется. В результате в заготовках образуется стехиометрический карбид кремния и отсутствует остаточный кремний. Однако данный метод является дорогостоящим и требует многократного повторения из-за больших потерь прекурсора [36].

Жидкофазное силицирование [37] является наиболее распространённым методом получения силицированных УМ, в котором исходную пористую заготовку (углеродную основу, композит или графит) пропитывают расплавом кремния в вакууме при температуре выше температуры плавления кремния. Кремний за счёт капиллярных сил проникает внутрь заготовки и образует карбид кремния. В результате материал состоит из 4 фаз; SiC, Si, C (волокна и матрица УМ) и SiO<sub>2</sub>. По сравнению с другими методами силицирования жидкофазный метод требует

меньших временных (время процесса не более 1,5 – 2 ч) и материальных затрат и позволяет регулировать свойства получаемой заготовки в широких пределах [38, 39].

Открытая пористость заготовки играет важную роль в процессе силицирования, так как напрямую влияет на степень взаимодействия углеродного волокна заготовки с расплавом кремния и, как следствие, на содержание карбида кремния в просилицированном материале. Также на содержание карбида влияют параметры процесса (температура и время выдержки).

### 1.2.2 Влияние различных факторов на процесс жидкофазного силицирования

В работах [40] и [41] изучали влияние примесей железа и хрома в кремнии на растворимость углерода в кремнии и степень перекристаллизации карбида кремния через кремниевый расплав. Авторы в [40] пришли к выводу, что Fe и Cr увеличивают содержание SiC в просилицированном материале по сравнению с чистым полупроводниковым кремнием, авторы в [41] пришли к противоположным результатам.

В работе [42] авторы отмечают, что наличие привнесенных в процессе силицирования примесей (Fe, Al, Ca, Mn, Cr) оказывает каталитическое влияние, что приводит к снижению температуры разложения карбида кремния на 200 – 300 °С с образованием соединений Si<sub>2</sub>C, SiC<sub>2</sub> и других, что приводит к деградации структуры. Из сказанного выше следует очевидный вывод: необходим жесткий входной контроль кремния для силицирования на содержание зольных примесей и примесных элементов (Al, Cr, Mn, Ca) и удаление железа магнитной сепарацией.

Как отмечено выше, пористая структура углеродного материала для силицирования (открытая пористость и диаметр капилляра), играют важную роль в процессе карбидообразования. В процессе жидкофазной пропитки расплав кремния активно взаимодействует с углеродом при их непосредственном контакте в начальный момент, дальнейшее взаимодействие кремния и углерода определяется диффузией через образовавшийся карбидный слой. Поэтому удельная поверхность пор имеет значительное влияние на протекание реакции карбидообразования.

С целью повышения доли карбида в материале, если это необходимо, проводят высокотемпературную обработку (ВТО) для «открытия» пор. Как выяснено в [43] ВТО до 2300 °С повышает открытую пористость и степень графитации УМ (которая в свою очередь повышает реакционную способность), а, следовательно, и силицируемость. Выше 2300 °С степень графитации изменяется незначительно, и ВТО выше указанной температуры нецелесообразна.

Также в [44] исследовано влияние температуры на степень силицирования. Показано, что интенсивность процесса силицирования возрастает, примерно с 1800 °С. Кроме того, определено,

что для снижения количества непрореагировавшего кремния необходима выдержка не более 30 мин при 1850 °С.

Исходя из сказанного и промышленного опыта силицирования оптимальным признан режим силицирования с подъёмом температуры до 1850 °С и выдержкой 15 минут.

### 1.2.3 Перспективы применения силицированных УМ

Некоторые исследователи считают перспективным применение силицированных УМ в качестве теплозащиты ГЛА в течение короткого времени. Так в [45] исследовали окисление силицированного УМ в интервале температур 1000 – 1400 °С. На начальном этапе окисление материала протекает по параболическому закону, дальнейшая потеря массы – по логарифмическому закону. Наибольшая потеря массы при 1400 °С по данным термогравиметрии (ТГ) за 7 ч составила 0,3 мг/см<sup>2</sup>. Авторы выяснили, что изменение характера окисления связано с образованием на поверхности плёнки оксида кремния. Также установлено, что окислительная стойкость возрастает с долей карбида в матрице. Установлено, что основным механизмом защиты силицированных УМ является образование на их поверхности плёнки диоксида кремния, которая лимитирует диффузию кислорода и тормозит дальнейший процесс окисления. Образование газообразных продуктов окисления кремния (SiO) в присутствии СО будет активно протекать уже при 1600 °С. Поэтому применение силицированных УМ в сверхвысокотемпературном интервале ограничено. При этом использование жидкофазного силицирования для формирования жаростойких покрытий представляется достаточно перспективным в сочетании с другими методами.

## 1.3 Высокотемпературные покрытия для защиты углеродных композиционных материалов от окисления

### 1.3.1 Покрытия на основе ZrO<sub>2</sub>

Данные покрытия получают либо с помощью золь-гель технологии, пропитывая солями тугоплавких металлов с последующим отжигом, либо чаще всего плазменными методами (катодным (ионно-плазменным напылением) (ИПН), микродуговым оксидированием (МДО) (покрытия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), атмосферным плазменным напылением (АПН) на воздухе). [46, 47]

Физико-механические свойства покрытий на основе ZrO<sub>2</sub> зависят от фазового состояния ZrO<sub>2</sub>, имеющего 3 полиморфные модификации: стабильную моноклинную фазу ( $\alpha$ , до 1170 °С),

метастабильную тетрагональную ( $\beta$ , 1170 – 2370 °С) и нестабильную кубическую ( $\gamma$ , 2370 – 2680 °С)).

Поскольку чистый диоксид циркония выше 1170 °С не стабилен и претерпевает фазовые превращения, для его стабилизации используют оксид иттрия и другие оксиды РЗМ. Наиболее подходящим условием стабилизации  $ZrO_2$  является сочетание трехвалентности катиона и близости его радиуса с радиусом  $Zr^{4+}$  (0,087 нм). Этим условиям как раз соответствует атом иттрия. Практикуют либо частичную стабилизацию добавлением 2 – 3 масс. % (тетрагональная фаза) либо полную стабилизацию добавлением 7 – 8 масс. % (кубическая фаза) [48, 49].

Тетрагональная фаза является наиболее прочной и имеет наибольшую ударную вязкость. Данную полиморфную модификацию  $ZrO_2$  получают путем частичной стабилизации  $ZrO_2$  добавкой 2 – 3 масс. %  $Y_2O_3$ , что позволяет получать керамику, состоящую только из метастабильных тетрагональных частиц [50, 30]. С увеличением доли тетрагональной фазы в покрытии возрастает трансформационное упрочнение – торможение трещины сжимающими напряжениями в противовес растягивающим напряжениям. Экранирование трещины происходит, когда разница между сжимающими и растягивающими напряжениями меньше нуля. Для полной стабилизации диоксида циркония во всем температурном интервале используют добавки 8 моль. %  $Y_2O_3$ .

Имеется большое количество публикаций, где авторы стабилизировали кубическую модификацию  $ZrO_2$  и при этом использовали добавки других тугоплавких оксидов, в частности  $Al_2O_3$  [51, 52]. Совместное введение добавок  $Al_2O_3$  и  $Y_2O_3$  снижают термические напряжения в покрытии и предотвращают его растрескивание, а также повышает твёрдость и теплопроводность.

Установлено, что с увеличением доли оксида иттрия уменьшается теплопроводность и теплоемкость покрытия, поэтому при создании жаростойких покрытий на основе кубического  $ZrO_2$  имеет смысл увеличивать концентрацию оксида иттрия [53, 54]. Показано [55 – 57], что стабилизация кубического диоксида циркония в системе  $Y_2O_3$ – $ZrO_2$ – $HfO_2$  кубическим  $HfO_2$  в количестве 10 масс. % ( $ZrYHf$ ), позволяет значительно повысить трещиностойкость покрытия.

Однако если в покрытии имеется смесь кубической и моноклинной фаз [56], то создаются остаточные термические напряжения, приводящие к растрескиванию. При исследовании покрытий  $La_2Zr_2O_7$  ( $ZrLa$ ) в [56] показано, что они содержат смесь полиморфных модификаций, как и с 8 моль. %  $Y_2O_3$  ( $ZrY$ ) (ссылка), однако имеют цельную плотную микроструктуру с отсутствием трещин.

В работе [58] для стабилизации оксида циркония также использовали оксид лантана, так как при его добавлении происходит стабилизация, подобно той, что происходит при использовании

оксида иттрия. При этом следует отметить, что существует оптимум 0,5 масс. %,  $\text{La}_2\text{O}_3$  при котором получается оптимальное сочетание между ударной вязкостью и твердостью покрытия. Также стоит заметить, что перспективными являются покрытия состава  $\text{Me}_2\text{X}_2\text{O}_7$ , (где Me – Al и лантаноиды, а X – Zr, Hf), за счет образования стабильных твердых растворов.

Для того, чтобы повысить адгезию и снизить термические напряжения, вызванные разницей КТР подложки и покрытия и фазовыми переходами, используют нанесение подслоя с общей формулой  $\text{MeCrAlY}$ , где Me – Ni, Co [30].

Покрyтия на основе  $\text{ZrO}_2$  с добавками оксида иттрия, гафния и РЗМ не способны работать при температурах 2000 °С и выше, так как уже при температурах 1100 – 1300 °С происходят полиморфные переходы, и стабилизирующие добавки не способны их предотвратить. Поэтому ресурс работы может быть увеличен только добавкой соединений, образующих в процессе работы тугоплавкие стёкла, в основном боросиликатные, защищающие материал покрытия в процессе его работы за счет заполнения образующихся трещин, а также ортосиликаты.

Примером работы, где использовали защиту за счёт образования ортосиликата циркония является исследование [59], где авторами было решено использовать добавку  $\text{MoSi}_2$  в системе на основе  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ . Материал, приготовленный электроискровым спеканием (ЭИС), работал на основе эффекта самозалечивания в условиях циклического окисления от 1100 до 1300 °С.

В материале после окисления выше 1000 °С образуется оксид кремния, препятствующий активному испарению образующегося выше 700 °С летучего  $\text{MoO}_3$ . При более высоких температурах (выше 1200 °С) оксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) реагирует с  $\text{SiO}_2$  и образуется ортосиликат циркония ( $\text{ZrSiO}_4$ ), действующий как диффузионный барьер для кислорода. Также согласно данным Такао Ито [60] циркон образуется исключительно из тетрагонального диоксида циркония и аморфного кремнезёма.

### 1.3.2 Покрyтия на основе $\text{MoSi}_2$

Одним из вариантов повышения жаростойкости УМ является создание покрытий на основе дисилицида молибдена.

В литературе имеется немало публикаций, подтверждающих стойкость покрытий на основе  $\text{MoSi}_2$  при высоких (выше 1500 °С) температурах [61 – 64].

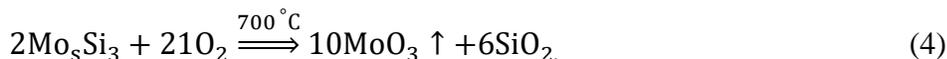
Однако отмечается, что при прохождении через низкотемпературную область (в интервале температур 400 – 600 °С) с низкой скоростью подъёма температуры покрытия подвержены окислению с образованием летучего ( $\text{MoO}_3$ ) («молибденовой чуме») [65 – 68].

Так Книттел с соавторами [69] рассматривают 5 основных температурных интервалов окисления: (400 – 550 °С) (I); (550 – 750 °С) (II); (750 – 1000 °С) (III); (1000 – 1400 °С) (IV) и выше 1400 °С (V).

Как отмечают авторы, подкрепляя свои предположения результатами термогравиметрического анализа (ТГА), фотографиями со сканирующего электронного микроскопа и данными РФА, в температурной области (i) происходит одновременное окисление молибдена и кремния до оксида молибдена (MoO<sub>3</sub>) и оксида кремния (SiO<sub>2</sub>) по реакции:



В данном температурном интервале (I), как и в интервале (II) низший силицид молибдена (Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) еще не образуется, так как коэффициент самодиффузии кремния в MoSi<sub>2</sub> слишком низкий, а энергия активации образования Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> слишком высока. В интервале (II) при этом MoO<sub>3</sub> уже переходит в газообразное состояние и возгоняется, испаряясь через пористую плёнку SiO<sub>2</sub>, что сопровождается значительной потерей массы и нарушением целостности микроструктуры. В интервале (III) при температуре 800 °С происходит окисление MoSi<sub>2</sub> до Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (3), который в дальнейшем окисляется до газообразного MoO<sub>3</sub> по реакциям:



Выше 1000 °С (IV) кинетика окисления описывается параболическим законом и определяется диффузией кислорода через плёнку SiO<sub>2</sub>, который при температурах около 1200 °С переходит из аморфного состояния в низкотемпературный кристобалит. Испарение MoO<sub>3</sub> по-прежнему происходит. Выше 1400 °С низшего силицида молибдена не обнаруживается, протекает избирательное окисление MoSi<sub>2</sub>.

Несмотря на низкотемпературное окисление, материалы и покрытия на основе дисилицида молибдена могут быть перспективными для работы при температурах выше 1500 °С.

Это отмечает, в частности, Лохфельд [70], по мнению которого перспективной является система MoSi<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub>, в которой образуется эвтектика ZrSiO<sub>4</sub> («циркон», ортосиликат циркония), разлагающаяся при 1687 °С.

Также, по мнению Лохфельда перспективны добавки оксида алюминия, иттрия, карбида кремния (в системе  $\text{MoSi}_2 - \text{SiC}$  не образуется легкоплавких эвтектик, только оксид кремния). Так в [71] был использован вариант с добавкой в качестве стабилизатора 10 об. %  $\text{SiC}$ , что помогает предотвратить нежелательные реакции в интервале температур 350 – 750 °С, при этом повысить прочность материала и предотвратить рост зерен  $\text{MoSi}_2$ .

Указанные добавки не только повышают стойкость к окислению, но и предотвращают низкотемпературное окисление. Так в [72] исследователи использовали добавки 5 и 10 об. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это позволило преодолеть низкотемпературное окисление, а также повысить прочность и трещиностойкость, достигнув упрочнения благодаря многократному отклонению трещины. Аналогичный эффект достигнут при использовании добавки 10 – 15 масс. %  $\text{LaB}_6$  [73].

Из сказанного выше следует, что покрытия на основе дисилицида молибдена, в частности  $\text{MoSi}_2 - \text{ZrO}_2$ , несмотря на низкотемпературное окисление, могут работать при температурах выше 1500 °С, при использовании рассмотренных выше добавок.

Авторами работы [74] предложен вариант создания покрытия на основе  $\text{MoSi}_2$  с добавками 20 об. % нестабилизированного и частично стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  и выяснено, что вязкость разрушения и твёрдость значительно возрастают по сравнению с чистым  $\text{MoSi}_2$  при добавлении нестабилизированного  $\text{ZrO}_2$  за счёт образования микротрещин и незначительно возрастают при добавлении частично стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  за счёт отклонения трещин. В работе [75] авторы приходят к аналогичным выводам – повышение твёрдости и прочности материала при добавлении 10 и 15 %  $\text{ZrO}_2$ . В работе [76] авторы также говорят о повышении механических свойств при добавлении диоксида циркония в матрицу  $\text{MoSi}_2$ , также отмечено значительное повышение окислительной стойкости материала по сравнению с чистым дисилицидом молибдена при температуре ниже 600 °С в области низкотемпературного окисления дисилицида молибдена.

На основе работ [74 – 76] можно создать систему жаростойких слоев, состоящих из адгезионного барьерного (подслоя) (предположительно, жаростойкого никелевого сплава) и внешнего слоя (покрытия) из дисилицида молибдена и стабилизированного кубического диоксида циркония с плавным повышением КТР от подложки к покрытию и увеличивающейся толщиной от слоя к слою. При воздействии высокоэнтальпийного потока  $\text{ZrO}_2$  будет переходить из нестабильной кубической  $\gamma$ - фазы в метастабильную  $\beta$ - тетрагональную фазу.

### 1.3.3 Покрытия на основе $\text{SiC}$

Покрытия на основе карбида кремния ( $\text{SiC}$ ) по сравнению с оксидными и силицидными покрытиями уже способны работать до 1600 – 1650 °С [77].

Данный класс покрытий получают поверхностным силицированием, силицированием в засыпке, жидкофазной пропиткой расплавом кремния либо кремния с модифицирующими добавками оксидов бора, фосфора и др., кремнийсодержащими соединениями (метилсиланами ( $\text{CH}_3\text{-SiH}_3$ ) и карбосиланами), парофазной реакционной пропиткой (CVR) (материалы, разработанные американской фирмой Amercom и PT-444/Syntax) и совместным применением указанных методов.

Используемые в покрытиях фирм Amercom и PT-444/Syntax добавки (B, P) позволяют получить в процессе эксплуатации защитную пленку сложного стекла с более высокой температурой эксплуатации (до  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении). [78]

Еще одним перспективным методом нанесения карбидокремниевых покрытий является модификация метода осаждения из паровой фазы, где в качестве прекурсора взят перхлоркарбосилан (в отличие от традиционно используемого карбосилана и метилсилана) и обработан при  $600 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ .

В результате на поверхности материала формируется кубический поликристаллический  $\beta\text{-SiC}$  с размером частиц не более  $5\text{ нм}$  [79].

Аналогично в [80] авторы развивают идею получения прочного высокоплотного покрытия на основе нано-  $\beta\text{-SiC}$  с размером частиц  $3\text{ нм}$  разложением при  $600 - 800\text{ }^\circ\text{C}$  соединений карбосилана. Еще одним методом получения нанопокровтий является применение  $30\text{ об. \%}$  эвтектических добавок и добавление  $20\text{ об. \%}$  частиц нано карбида кремния ( $\text{n-SiC}$ ) в состав покрытия [81].

Покровтия на основе  $\text{SiC}$  в кислородсодержащей среде испытывают пассивное и активное окисление [82]. Основным механизмом защиты покрытий является образование тонкого слоя стеклоподобного низкокatalитичного диоксида кремния при реакции кислорода с карбидом кремния с образованием оксидов углерода ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ).



Кинетика роста защитной плёнки подчиняется линейно-параболическому закону. При температуре до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  кислород проходит через плёнку как молекула, а выше  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  – в атомарном состоянии.

Работоспособность покрытий определяется взаимодействием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiC}$  по реакции:



Газообразные продукты взаимодействия диоксида кремния и карбида кремния покрытия (CO и SiO) разрыхляют и разрушают изнутри защитную стекловидную вязкую пленку и открывают доступ кислороду к подложке, что приводит к ее прогару.

В работах [83, 84] отмечается, что применение покрытий из SiC также может быть ограничено в связи с образованием трещин вследствие термических напряжений, которые усиливают диффузию окислителя к внутренней поверхности материала.

Одним из способов повышения жаростойкости карбидокремниевых покрытий является уменьшение толщины покрытия до значений, при которых не происходит растрескивания, вызванного внутренними напряжениями, либо армирование покрытия углеродными и карбидокремниевыми волокнами.

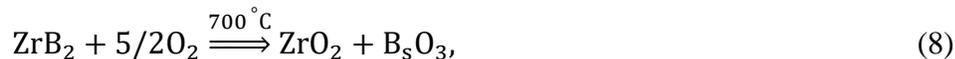
Так в [85] авторы испытали структуру типа «сэндвич» (покрытие с добавками SiC-волокон) и выяснили, что покрытие выдерживает 50 циклов нагрева от комнатной температуры до 1000 °C с быстрым охлаждением в воде, и после 10 ч испытаний при 1000 – 1500 °C потеря массы составила 0,3 %.

Анализ рассмотренных выше работ показывает, что ресурс работы покрытий на основе карбида кремния, работающих за счёт образования плёнки оксида кремния, не превышает 1600 – 1650 °C – выше этой температуры оксидная плёнка переходит в SiO по реакции (7) и сдувается набегающим потоком.

### 1.3.4 Покрытия на основе ZrB<sub>2</sub> – SiC

Композиты на основе системы ZrB<sub>2</sub>–SiC в настоящее время рассматриваются как основные ультравысокотемпературные керамические (УВТК) материалы, применяемые в качестве жаростойких и теплозащитных покрытий [86 – 88].

В работах [89 – 92] исследована окислительная стойкость и механизм работы покрытий ZrB<sub>2</sub>–SiC. Все исследователи сходятся в том, что при температуре выше 700 °C происходит окисление диборида циркония до диоксида циркония по реакции



Выше 1200 °C карбид кремния окисляется до диоксида кремния по реакциям (5) и (6). Выше 1500 °C оксид кремния реагирует с диоксидом циркония с образованием ортосиликата циркония.

В работе Ху и Гуи [89] также изучена окислительная стойкость горячепрессованного композита  $ZrB_2 - SiC$  в зависимости от содержания SiC: 10, 15 и 30 об. % SiC (ZS10), (ZS15) и (ZS30), соответственно. Во всех составах, особенно в ZS10 и ZS15 продукты окисления состояли из пористых кристаллов  $ZrO_2$  различных размеров и форм, имеющих ориентированный характер роста и позволяющих кислороду активно диффундировать к поверхности подложки. По результатам испытаний в печи и аэродинамической трубе выяснено, что ZS30 показал отличную стойкость к окислению, в то время как составы ZS10 и ZS15 подверглись значительному уносу.

Такие наблюдения согласуются с окислением этих композитов в печи при температуре 1800 °C и выше. Внешняя оксидная пленка легко трескается при охлаждении до комнатной температуры вследствие разности КТР между плёнкой и основным материалом.

Авторы предполагают, что содержание SiC оказывает существенное влияние на температуру поверхности и стойкость к окислению – оптимально в среднем 20 масс. % (30 об. %) SiC.

Это объясняется тем, что достаточное количество обладающего низкой каталитической активностью кварцевого стекла помогает снизить температуру поверхности. Покрытие работает за счёт образования плёнки  $SiO_2$  и далее  $SiO_2 \cdot B_2O_3$  в области температур выше 700 °C, выше 1500 °C защита осуществляется за счёт ортосиликата циркония.

К аналогичным выводам ранее пришли в [90]. Авторы также отмечают, что основной вклад в защиту от окисления вносит стекловидная пленка, одним из компонентов которой является  $ZrO_2$ , что согласуется с результатами исследования Ху и Гуи [89].

Эту же мысль развили в работе [91], где испытывали керамику этой же системы лазером в течение 20 с. При этом выше 1800 °C диоксид циркония выпадает из  $ZrSiO_4$  [90], его зерна растут и, срастаясь, формируют каркас.

То есть кроме образования стеклоподобных тугоплавких пленок при воздействии высокоэнтальпийного потока одним из основных механизмов является растворение-осаждение диоксида циркония в диоксиде кремния.

При температурах около 1600 °C защита осуществляется за счет оксида кремния, а выше 1600 °C – за счёт ортосиликатов (циркония). Поэтому для повышения окислительной стойкости диборид циркония модифицируют SiC и силицидами металлов [93]. Ниже будут рассмотрены различные варианты легирования.

### 1.3.5 Покрyтия на основе ZrB<sub>2</sub> и MoSi<sub>2</sub>

Перспективной, хотя и мало изученной, является система ZrB<sub>2</sub> – MoSi<sub>2</sub>. В работе [94] авторы исследовали окислительную стойкость спечённых без давления в среде аргона при 1830 °C композитов с содержанием MoSi<sub>2</sub> 5, 15 и 20 об. %.

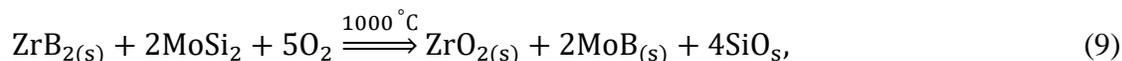
Выяснено, что для повышения спекаемости композита и получения 99,7 % плотности необходимо добавлять больше 15 об. % MoSi<sub>2</sub>. Поэтому для испытаний в интервале температур 700 – 1400 °C со скоростью подъёма температуры 30 °/мин и изотермической выдержкой 30 ч для каждого эксперимента был выбран состав с 20 об. % MoSi<sub>2</sub>. Кинетика окисления в интервале 1200 – 1300 °C близка к параболической, а при 1400 °C подчиняется чисто параболическому закону.

В интервале относительно низких температур (400 – 800 °C) протекает интенсивное окисление MoSi<sub>2</sub> по реакциям (2) и (4) (стр. 19) с образованием летучего MoO<sub>3</sub> как в типичной системе на основе дисилицида молибдена. Сплошная плёнка оксида кремния еще не успевает образоваться вследствие низкой скорости ее роста.

Также в материале в интервале температур (800 – 1000 °C) одновременно протекают реакции окисления дисилицида молибдена по реакции (2) и диборида циркония по реакции (8) (стр. 23). На поверхности образуется пористый слой диоксида циркония, пронизанный крупными трещинами, вызванными испарением летучего оксида молибдена.

Образование трещин способствует дальнейшему проникновению кислорода вглубь материала и реакции с непрореагировавшим объёмом ZrB<sub>2</sub> и MoSi<sub>2</sub>.

На границе раздела между оксидом и непрореагировавшей массой парциальное давление кислорода довольно низкое, что приводит к селективному окислению Si; следовательно, MoSi<sub>2</sub> становится обедненным Si, и Mo вступает в реакцию с бором из ZrB<sub>2</sub> с образованием MoB по реакции:



Выше 1200 °C при окислении MoSi<sub>2</sub> образуется достаточное количество стекла, способного повысить жаростойкость материала. В дальнейшем на поверхности образца, где кристаллы циркония внедрены в непрерывный и частично аморфный слой, богатый кремнеземом, может происходить дальнейшая реакция между продуктами окисления с образованием кристаллического циркона.

Также авторы отмечают, что окислительная стойкость композитов  $ZrB_2 - MoSi_2$  при указанных в работе условиях испытаний сопоставима с таковой для горячепрессованных  $ZrB_2 - SiC$  композитов.

В работе [95] исследовали влияние содержания  $MoSi_2$  на окислительную стойкость покрытий  $ZrB_2 - MoSi_2$  на углеродных материалах в диапазоне 20 – 40 об. %  $MoSi_2$  и влияние метода их нанесения. Исследователи установили, что наилучшие показатели жаростойкости при испытаниях в течение 100 ч при 1973 К (1700 °С) имеет состав с 40 об. %  $MoSi_2$ , полученный методом СВС. Скорость потери массы углеродной заготовки составила  $0,29 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·с).

Метод СВС представляет собой химический экзотермический процесс взаимодействия веществ в волне горения (чаще всего стационарный режим распространения фронта с постоянной скоростью, гораздо реже импульсный), в результате которого формируется требуемый продукт реакции. Для управления процессом необходимо точно задать химический и гранулометрический состав исходной смеси. Скорость распространения волны и процесса в целом, а также его температура определяются начальной температурой, заданным внешним давлением, равномерностью перемешивания реагентов, концентрацией примесей. Необходимо точно задавать эти параметры, так как их неправильный подбор может привести к образованию пор, трещин и других дефектов конечного продукта [96, 97].

Наиболее подробно на примере керамики  $ZrB_2 - SiC$  метод СВС рассмотрен в работах [98, 99]. Авторам удалось получить тонкозернистую керамику с высокой плотностью (до 99,5 %) и стойкостью к окислению до 2000 °С.

Также метод СВС подходит для изготовления мишеней методом горячего прессования и их последующего распыления различными плазменными методами: катодным (КР) и магнетронным распылением (МР) [100 – 102], газо-термическим детонационным (ДТН) [103], газодинамическим (ГДН) [104, 105] и другими видами.

Так в работе [106] с помощью газодинамического акселератора на поверхность углеродного материала было нанесено нанокompозитное покрытие  $ZrB_2 - MoSi_2$  с добавками  $Y_2O_3$  и Al. После процесса осаждения в покрытии были обнаружены моноклинный диоксид циркония (m- $ZrO_2$ ), некоторое количество гексагонального  $ZrB_2$  и кубического Al, а также тетрагональная фаза диоксида циркония (t- $ZrO_2$ ) как результат окисления порошков в процессе напыления на воздухе.

Для оценки окислительной стойкости образцы помещали в печь и нагревали со скоростью 5 °С/мин от 23 до 1500 °С, затем охлаждали до 50 °С со скоростью 5 °С/мин в течение 5 ч в печи и до комнатной температуры вне печи.

После испытаний в течение 1 ч при 1500 °С в покрытии обнаружены фазы m-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>. После 6 ч испытаний кремнезем уже не удается обнаружить. При обоих условиях испытаний в покрытии и на поперечном срезе не обнаружено трещин и пустот. Тонкий непрерывный слой кремнезема обволакивает частицы и играет роль диффузионного барьера.

О герметизирующей роли оксида кремния также говорят в [107]. Авторами выяснено, что покрытие с 30 масс. % MoSi<sub>2</sub>, содержащее наноразмерные золи SiO<sub>2</sub>, обладает лучшими характеристиками. С уменьшением размера частиц SiO<sub>2</sub> возрастает скорость формирования защитного капсулирующего слоя.

В работах [94, 95, 106] показано что с увеличением содержания MoSi<sub>2</sub> в системе ZrB<sub>2</sub> – MoSi<sub>2</sub> окислительная стойкость покрытий увеличивается до температур не менее 1700 °С, а применение мишеней, полученных методом СВС при получении покрытий магнетронным распылением, позволяет увеличить их плотность и уменьшить размер зерна.

### 1.3.6 Многокомпонентные покрытия на основе ZrB<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub>

Исходя из рассмотренных выше систем, становится ясным, что наиболее перспективным направлением развития жаростойких покрытий является создание многокомпонентных систем на основе УВТК.

Есть два основных пути: ZrB<sub>2</sub> – SiC (MoSi<sub>2</sub>) с различными добавками, в том числе тройные системы, либо добавки к ZrB<sub>2</sub> оксидов РЗМ, способных увеличивать сопротивление окислению керамики на основе ZrB<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub> благодаря формированию тугоплавких цирконатов редкоземельных элементов [58, 108].

Цирконаты имеют более низкую температуру плавления по сравнению с оксидом циркония, что облегчает спекание оксидной пленки, способствуя перекрытию сквозных пор, через которые кислород проникает к поверхности подложки.

Так в работе [109] была исследована термохимическая стойкость ZrB<sub>2</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) и HfB<sub>2</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2), спеченных искровым плазменным спеканием (ИПС), под воздействием кислородно-ацетиленовой горелки (КАГ).

По результатам проведенных с помощью кислородно-ацетиленовой горелки (КАГ) газодинамических испытаний в течение 600 с при 2100 °С выяснено, что на торцах и поверхности образцов (1) и (2) в результате окисления диборида циркония образовывался пористый слой диоксида циркония с локальными трещинами и вздутиями, в разрывах которого возникал вторичный оксидный слой за счёт дальнейшего окисления испытуемого материала.

Размер образующихся при газовой выделении пор в среднем выше, а толщина окисленного слоя в образце на основе  $ZrB_2$  больше, чем в образце на основе  $HfB_2$ , что свидетельствует о более низкой скорости окисления образца (2).

Также заслуживает внимания публикация [110] – автор успешно разработал материал, работающий, как и другие керамики, на основе образования боросиликатных стекол – керамика состава  $ZrB_2$  80 об. % –  $SiC$  20 об. % с добавками  $Y_2O_3$  3 масс. %,  $La_2O_3$  2 масс. %, которая успешно прошла испытания при  $2670\text{ }^\circ\text{C}$  со ступенчатым нагревом.

Единственным и главным недостатком широкого использования РЗМ является их высокая стоимость. Также необходимо тщательно подбирать количество фазы, так как в литературе имеются противоречивые сведения на этот счёт.

Поэтому чаще всего идут по пути легирования кремнием и силицидами металлов. Так, в [111] получали покрытия на основе  $ZrB_2$  с добавками кремнийсодержащего соединения ( $Si$ ,  $SiC$ ,  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ ) по неизотермическому режиму (нагрев образцов вместе с печью) и изотермическому (обжиг в нагретой печи). Автором выяснено, что изготовленные по неизотермическому режиму покрытия выдерживают 10 ч при  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ , при этом добавление наноразмерного золя  $SiO_2$  в количестве 10 масс. % повышает окислительную стойкость при этом режиме, в то время как для изотермического режима образование рыхлой пленки, наоборот, снижает стойкость. Также выяснено, что образцы с 30 масс. % кварца показывают наилучшие результаты.

В работе [112] были исследованы покрытия  $ZrB_2 - Si - B$  с различным соотношением компонентов и испытаны на жаростойкость при  $1000$  и  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Наименьший привес, как и ожидалось, в покрытиях, содержащих  $ZrB_2$ .

Отдельного внимания заслуживает работа [113], где в качестве защитного покрытия, нанесённого шликерным методом, была использована порошковая смесь 95 масс. %  $HfB_2$  с  $C$  (кокс, сажа) со связующим карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в объёмном соотношении 1:1. После сушки нанесённой на поверхность суспензии образцы силицировали в парах кремния в интервале температур  $1800 - 1900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 – 3 ч. В результате в покрытии формировались фазы  $HfB_2$ ,  $SiC$  и  $Si$ , которые в процессе работы образовывали уже много раз упомянутые тугоплавкие боросиликатные стекла с вкраплениями оксидов металлов и ортосиликатов.

Другим примером использования суспензии для нанесения покрытия на УМ является работа [114], где на поверхность УМ наносили покрытия  $Me(Zr, Hf)B_2 - SiC - Si$  с барьерным слоем  $SiC$  и термообрабатывали в интервале температур  $1750 - 1950\text{ }^\circ\text{C}$ .

Отличительной от стандартных систем  $ZrB_2 - SiC$ , наносимых из суспензии или методом СВС, особенностью этой работы является дополнительное нанесение барьерного слоя  $SiC$ ,

который снижает разность КТР между внешним слоем и подложкой и служит дополнительным диффузионным барьером для кислорода в процессе испытаний

Использованный автором метод нанесения покрытий является разновидностью метода эмалирования, где порошок материал наносят одним из следующих способов: непосредственное намазывание кистью или окунание. Основными характеристиками суспензии являются ее вязкость и седиментационная устойчивость (стойкость к оседанию). Нанесенный материал высушивают и подвергают высокотемпературному отжигу

Достоинствами метода является отсутствие ограничений по наносимым материалам и габаритам изделий, возможность проводить местный ремонт покрытия, простота технического оснащения, экологичность и низкая стоимость.

Автором выяснено, что для получения таким способом бездефектного покрытия необходимо проводить обжиг в вакууме при температуре 1850 °С с выдержкой 15 минут либо при 1950 °С с выдержкой 5 минут. Соотношение связующего и дисперсной фазы составляет 2:1, отмечается также, что размер частиц наполнителя не должен превышать 20 мкм, толщина барьерного слоя должна быть приблизительно 50 мкм, что позволит получить наиболее высокие показатели микротвёрдости покрытий и обеспечить требуемую величину адгезии, саму суспензию следует наносить в один слой.

Также метод нанесения суспензий, но уже совмещенный с методом СВС, рассмотрен в работе Астапова и коллег [115, 116]. Авторы исследовали нанесенные на поверхность УМ покрытия системы  $ZrSi_2$ – $MoSi_2$ – $ZrB_2$ .

Было исследовано влияние материала связки, среды и режима термообработки на качество получаемых покрытий. Выяснено, что вязкость суспензии при распылении пульверизатором должна быть ниже, чем при окунании и намазывании, соотношение связки и наполнителя в зависимости от материала связующего колеблется от соотношения 1:1 до 2,5:1. Предпочтительна термообработка в среде аргона и проведение обжига при температурах 1680 – 1750 °С. Это позволило получить целостный плотный материал покрытия без образования нежелательных побочных фаз.

Также рассмотрено влияние легкоплавких эвтектик на процесс обжига покрытий и показано, что добавка  $ZrSi_2$  снижает температуру спекания и препятствует окислению дисилицида молибдена.

Более подробно система  $ZrSi_2$ – $MoSi_2$ – $ZrB_2$  рассмотрена в работах [117 – 121]. В работах [119, 120] авторами с помощью подбора гранулометрического состава (средний размер частиц после синтеза приблизительно 6 мкм) и соотношения компонентов в волне горения удалось получить заданный фазовый состав конечного продукта. Авторами установлено, что меньшее

количество фазы  $ZrB_2$  и большее количество образующихся после СВС силицидных фаз  $ZrSi$  и  $ZrSi_2$  после горячего прессования (ГП) приводит к более крупнозернистой структуре конечного материала. То есть необходимо снижать количество фазы  $ZrB_2$  и увеличивать количество легкоплавкой фазы  $ZrSi_2$  в разумных пределах, не допуская слишком активного роста зерна.

К аналогичным выводам приходит Лифанов в [121]. Также автором показано, что наличие силицидной эвтектики  $ZrSi_2$  и подобных соединений снижает температуру спекания и повышает плотность конечных покрытий и, как следствие, повышает окислительную стойкость.

Проведённые статические испытания на жаростойкость в течение 30 ч при 1200 °С показали, что наибольший удельный нормированный показатель изменения массы на единицу площади ( $\Delta m/S$ ) не превысил 0,035 мг/мм<sup>2</sup> в [119] и 0,003 мг/мм<sup>2</sup> в [120] после 1 ч испытаний соответственно.

Проведённые в [121] испытания компактных образцов при 1400 °С в течение 10 ч показали, что суммарное изменение массы не превысило 9,0 мг/см<sup>2</sup> (0,09 мг/мм<sup>2</sup>) для состава со средней долей  $ZrB_2$  и не более 3,8 и 3,4 мг/см<sup>2</sup> для низкой и высокой долей  $ZrB_2$  соответственно. Состав с высокой долей диборида циркония активно окисляется в начальные моменты времени и имеет наибольшую общую толщину окисленного слоя, что автор объясняет наименьшим количеством кремнийсодержащих фаз ( $ZrSi_2$ ,  $MoSi_2$ ), способных в начальный момент сформировать стекловидную защитную пленку на основе  $SiO_2$ . При этом общее изменение массы для этого состава наименьшее, а исходные фазы ( $ZrB_2$ ,  $MoSi_2$ ) в подслое находятся в значительном количестве, что свидетельствует о превалирующем окислении по матричной фазе  $ZrSi_2$ .

В процессе окисления для состава с высокой долей  $ZrB_2$  образуется двухслойная оксидная пленка, состоящая из поверхностного слоя диоксида кремния с вкраплениями  $ZrSiO_4$  и подслоя на основе  $ZrSiO_4$  и  $ZrO_2$ , в то время как для средней и низкой доли диборида циркония в подслое обнаруживается  $SiO_2$ , а не  $ZrSiO_4$ .

Кинетика окисления при 1650 °С в течение 30 мин и 5 ч аналогична кинетике окисления при 1400 °С. Образец с высокой долей  $ZrB_2$  активно окисляется в начальный момент – изменение массы не превышает 18,8 мг/см<sup>2</sup> (0,188 мг/мм<sup>2</sup>) после 30 мин и 33,6 мг/см<sup>2</sup> (0,336 мг/мм<sup>2</sup>) после 5 ч. Внешний слой оксидной плёнки после 5 ч испытаний представляет собой оксид кремния, а подслоя – оксид циркония. Во всех составах автор отмечает отсутствие столбчатых кристаллов диоксида циркония, являющихся источниками ускоренной транспортировки кислорода к границам зёрен.

Также Лифанов отмечает, что в составе с высокой долей  $ZrB_2$  рост зерен  $ZrSi_2$  и  $MoSi_2$  ограничен самими зёрнами диборида циркония. Также в отличие от составов со средней и низкой долей  $ZrB_2$  в подповерхностном слое отсутствует фаза  $MoB$  (образующаяся при активном

окислении и повышающая вязкость боросиликатного стекла), что свидетельствует о высокой степени распределения стеклофазы, капсулирующей исходные  $ZrB_2$  и  $MoSi_2$ .

Исследования системы  $ZrSi_2$ – $MoSi_2$ – $ZrB_2$  продолжены в работах [122 – 125]. Авторы дополнительно исследовали влияние введения элементарного кремния в состав покрытий на окислительную стойкость. По результатам термоциклирования от комнатной температуры до 1650 °С выяснено, что удельное изменение массы на единицу площади покрытий с добавкой кремния не превышает 7,3 мг/см<sup>2</sup> (0,073 мг/мм<sup>2</sup>) после 45 мин испытания. При этом при газодинамических испытаниях покрытия, содержащие кремний, при температурах выше 1870 – 1880 °С претерпевают интенсивное окисление из-за реакции тыльной стороны стекла из  $SiO_2$  с Si, SiC с образованием газообразных SiO и CO, что приводит к сквозному окислению матрицы  $ZrSi_2$ , образованию пористых столбчатых кристаллов  $ZrO_2$ , и в результате срывной деградации оксидной плёнки.

Покрытия без добавки кремния показали прекрасные результаты. Механизм их работы заключается в образовании стеклофазы на основе  $SiO_2$ , в которой посредством либо внедрения, либо замещения растворяется диоксид циркония с образованием стабильного стекла на основе ортосиликата. В состав стекла также входят продукты окисления  $MoSi_2$  (Mo,  $MoO_2$ ) и вторичные низшие силициды по мере продвижения вглубь окисленного покрытия.

Также необходимо упомянуть аналогичные по механизму работы покрытия МАИ Д5 ( $Si$ – $TiSi_2$ – $MoSi_2$ – $B$ – $Y$ ) и МАИ М1, М2 и М3, отличающиеся от МАИ Д5 наличием упрочняющих нитевидных кристаллов SiC, способных работать при 1800 °С и кратковременно при 2100 °С [126]. Основной эффект заключается в образовании выше 1000 °С легкоплавкой эвтектики за счёт  $TiSi_2$ .

Рассмотренные выше [119, 120, 122 – 126] работы объединяет совместное использование  $MoSi_2$ ,  $ZrSi_2$ ,  $TiSi_2$  в качестве добавки в двойной системе, что позволяет с одной стороны получить стекловидные фазы, а с другой понизить температуру спекания, если речь идет о наносимых из суспензии и далее термообрабатываемых покрытиях.

Также перспективной является квазитройная система  $ZrB_2$  –  $MoSi_2$  – SiC, объединяющая достоинства обсужденных выше бинарных систем. Орданьян и соавторы в [127] построили фазовые диаграммы  $MoSi_2$  –  $MeB_2$ , где Me = Zr, Hf, Ta, Cr. В частности, в системе  $ZrB_2$  –  $MoSi_2$  в интервале концентраций  $MoSi_2$  от 0,80 до 0,95 температура эвтектики не превышает 2000 °С ( $1910 \pm 30$  °С).

Наличие легкоплавкой эвтектики позволяет не только значительно снизить температуры появления жидкой фазы, но и взаимно экранировать рост частиц в связи с существенным

удлинением пути диффузионного переноса вещества по поверхности частиц иной природы (гетеродиффузии).

Несмотря на имеющиеся публикации, подтверждающие подверженность  $\text{MoSi}_2$  низкотемпературному окислению («молибденовой чуме») в интервале температур 400 – 600 °С [65, 66], введение  $\text{MoSi}_2$  увеличивает плотность керамики и уменьшает размер зерен [128]. Также совместное введение дисилицида молибдена и карбида кремния приводит к взаимному измельчению частиц.

Так исследователи в [129] использовали смесь  $\text{MoSi}_2$  с 20 об. % ( $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$ ), что позволило получить одновременно высокую стойкость к окислению и повышение механических свойств за счет измельчения структуры и торможения трещины межзерненными границами  $\text{SiC}$ . В свою очередь, введение  $\text{SiC}$  в состав материала покрытия повышает окислительную стойкость за счет формирования стеклоподобной пленки на основе  $\text{SiO}_2$ , залечивающей поры и трещины и связывающей оксид бора в боросиликатное стекло. Кроме того,  $\text{SiC}$  повышает механические свойства керамики и снижает КТР [130 – 132].

В частности, в [133, 134] авторами показано, что добавка 5 об. %  $\text{MoSi}_2$  повышает стойкость к окислению по сравнению с системой  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  ( $<0,1 \text{ мг/мм}^2$ ), также растет микротвердость (на уровне ВК8,  $K_{1C} > 4,8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) спеченной ГП керамики. Данные результаты по окислению качественно находятся на уровне предыдущих работ [135 – 137].

В работе [137] также авторы утверждают, что совместное добавление нано  $\text{SiC}$  в количестве 10 масс. % и  $\text{MoSi}_2$  в количестве 4 масс. % в полученный свободным спеканием материал повышает механические свойства (твёрдость и вязкость разрушения) за счёт уплотнения структуры при спекании. Также установлено, что состав с 4 масс. %  $\text{MoSi}_2$  после испытаний в печи при 1500 °С в течение 30 мин показал наименьшую потерю массы – 0,28 %.

Аналогичные результаты по влиянию добавки дисилицида молибдена на свойства керамики получены в [139, 140]. Авторы отмечают, что добавление более 25 об. %  $\text{SiC}$  в случае свободного спекания нецелесообразно, так как происходит снижение прочности материала, из-за замедления массопереноса при спекании. Добавка в состав покрытия в [139] 5 масс. %  $\text{MoSi}_2$  позволило получить мелкозернистую структуру после спекания и значительно повысить стойкость к окислению по сравнению с  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  с  $0,030 \text{ мг/мм}^2$  до  $0,005 \text{ мг/мм}^2$  после 1 ч испытаний при 1200 °С и с  $0,038 \text{ мг/мм}^2$  до  $0,015 \text{ мг/мм}^2$  после 30 ч испытаний соответственно. Выяснено, что защита осуществляется за счёт сложного боросиликатного стекла состава  $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$  в первые часы воздействия и плёнки ортосиликата циркония  $\text{ZrSiO}_4$  после 10 ч воздействия.

В целом из рассмотренного выше, очевидно, что образование тугоплавкой оксидной плёнки ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) либо сложнелегированной боросиликатной плёнки с легкоплавким компонентом ( $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ) позволяет существенно замедлить диффузию кислорода к подложке и повысить жаростойкость за счёт образования диффузионного барьера. При этом добавление силицидов с экономической точки зрения более целесообразно, чем использование оксидов РЗМ и обосновано для температур выше  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 1.4 Выводы по главе

На основе проведенного анализа выяснено, что для создания жаростойкого хорошо сцепленного с основой углеродного материала покрытия необходимо использовать составы, содержащие в себе соединения, образующие в процессе работы покрытия вязкую стекловидную пленку с низкой каталитической активностью, залечивающую образующиеся трещины и дополнительно снижающие температуру поверхности рабочего материала.

Таковыми покрытиями являются покрытия оксидного класса, легированные соединениями, образующими тугоплавкие стеклоподобные плёнки состава  $\text{Me}_2\text{X}_2\text{O}_7$ , либо ультравысокотемпературные керамические тройные системы.  $\text{ZrB}_2 - \text{ZrSi}_2 - \text{SiC}$ ,  $\text{ZrB}_2 - \text{MoSi}_2 - \text{SiC}$ .

При этом для нанесения оксидных покрытий наиболее перспективным методом представляется плазменное напыление на воздухе ввиду возможности наносить практически любые материалы, многослойные покрытия, варьируя свойства в широких пределах, изменяя параметры процесса.

Исследователями оксидно-силицидных систем  $\text{MoSi}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  испытания проведены в статических условиях, данных по испытаниям в динамических потоках не приведено, в то время как в реальных условиях эксплуатации, как выяснено, материал подвергается одновременно и высокотемпературному воздействию, и механическому износу в набегающем потоке газа. При этом величина воздействия напрямую зависит от угла воздействия, что и необходимо изучить в указанной системе.

Вторым перспективным вариантом жаростойких покрытий являются многокомпонентные покрытия из УВТК. Для их нанесения лучше всего подходит совмещение жидкофазного силицирования и нанесения из суспензии благодаря возможности наносить практически любые материалы без использования сложной аппаратуры, низким экономическим затратам и экологичности. Сами материалы системы  $\text{ZrB}_2 - \text{MoSi}_2 - \text{SiC}$  недостаточно изучены и исследователями не рассмотрено влияние соотношения компонентов покрытия на физико-

механические свойства и показатели жаростойкости, что также является одной из задач данного диссертационного исследования.

2.1 Исходные материалы

В качестве объекта исследования выбран двумерный углеродный материал марки УМ. Основными характеристиками, по которым был выбран материал, являются низкое значение КТР (близкое к КТР барьерного слоя и покрытия, в данном случае  $5,0 \cdot 10^{-6}$ ), низкая теплопроводность и высокий модуль упругости, и показатель жесткости.

Основные свойства УМ, а также рассматриваемого в качестве основы для нанесения покрытий, многомерно армированного УМ\* и УМ марки УМПГ5 показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Основные характеристики УМ по данным из ТУ

Материал	Открытая пористость, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Источник данных
УМ	12 – 15	1,22	ТУ1916-010-11250473-2011
УМ*	17	1,70	ТУ 1915-109-081-2004
УМПГ-5	20	1,70	ТУ 1915-109-081-2004

Соответствующие значения взяты из ТУ1916-010-11250473-2011 [141] и ТУ 1915-109-081-2004 [142] для данных материалов. Также для выбора наилучшего из представленных материалов были определены следующие характеристики (таблица 2): теплопроводность определена методом лазерной вспышки, значения КТР, коэффициента теплопроводности и коэффициента Пуассона приведены в продольном направлении.

Таблица 2 – Экспериментально определённые характеристики УМ

Материал	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Коэффициент Пуассона	КТР, К <sup>-1</sup>
УМ	2,5	0,200	$5,0 \cdot 10^{-6}$
УМ*	200,0	0,015	$7,1 \cdot 10^{-6}$
УМПГ-5	95,0	0,001	$5,3 \cdot 10^{-6}$

Как видно из таблиц 1 и 2, наименьшей пористостью и наименьшим значением КТР и коэффициента теплопроводности при относительно высоком показателе жёсткости обладает УМ. Также УМ силицируется без образования трещин и недопропитов.

Прочность на трёхточечный изгиб для углеродного материала определяли по ГОСТ 18228-94 ИСО [143]. Усредненное значение прочности составило  $54 \pm 3$  МПа.

Образцы углеродного материала перед нанесением оксидных и безоксидных покрытий предварительно отмывали на установке высокоинтенсивного кавитационного ультразвукового воздействия в присутствии спирта, сушили и проводили отжиг в течение 2 ч при 1200 °С.

Нанесение оксидных покрытий проводили методом плазменного напыления на воздухе на установке плазменного напыления Sulzer Metco UniCoat (Германия).

Нанесение безоксидных покрытий осуществляли по воздушно-капельной технологии с одновременным уплотнением при горячем прессовании на аппарате горячего прессования «Кляйн» (Германия) и последующим силицированием методом пропитки жидким кремнием в электровакуумной печи (ЭВП).

В качестве исходных материалов для нанесения покрытий использовали следующие порошковые материалы производства Донецкого завода химических реактивов (таблица 3).

Таблица 3 – Характеристики исходных порошков

Порошок	Марка, ГОСТ/ТУ	Дисперсность (мкм) и химический состав
( $ZrO_2 - 8 \% Y_2O_3$ )	ТУ 344-2000	50 – 70 мкм; не менее 99,7 % основного компонента
$MoSi_2$	ТУ 6-09-03-395-74	20 – 40 мкм; не менее 99,0 %
SiC	ГОСТ 3647-80	менее 20 мкм; не менее 99,0 %
$ZrB_2$	ТУ 6-09-03-46-75	40 – 63 мкм; не менее 99,8 %
Si	ГОСТ 19658-81	40 – 63 мкм; не менее 99,8 %
BN	ГОСТ Р 53922-2010	менее 20 мкм; не менее 99,0 %

## 2.1 Измерение толщины покрытия

Толщину покрытий измеряли двумя методами: шар-шлиф согласно схеме на рисунке 1 и по фотографиям, полученным со сканирующего электронного микроскопа.

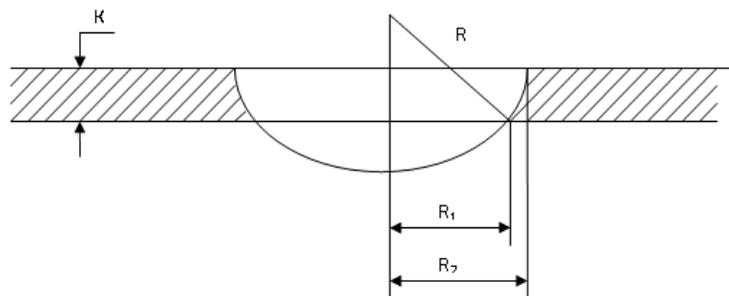


Рисунок 1 – Определение толщины покрытия

Образец с покрытием закрепляют на столе, и вращающийся шар с нанесенным абразивом вдавливают в поверхность покрытия, в результате чего получают лунку. Затем образец извлекают, обезжиривают и протравливают. Зная внешний и внутренний диаметр образовавшейся лунки, а также диаметр индентируемого шара определяют толщину покрытия (К) по формуле:

$$K = \frac{(D_1 - D_2)^2}{4D_{ш}}, \quad (10)$$

где  $D_1$  – внешний диаметр лунки, м;

$D_2$  – внутренний диаметр лунки, м;

$D_{ш}$  – диаметр шара, м.

Точность определения 10 %.

Измерение толщины жаростойких покрытий по микрофотографиям во вторичных электронах (здесь удаётся достичь максимального контраста) с помощью СЭМ проводили по фотографиям поперечного среза шлифа в разных местах не менее 5 раз и вычисляли среднее значение.

## 2.2 Анализ микроструктуры и состава

Анализ макроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе Vega3 Tescan и Phenom II (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды).

Исследования поверхности образцов и поперечного среза проводили во вторичных электронах (ВЭ) при ускоряющем напряжении 20 кВ, также использовали приставку для энергодисперсионного анализа (ЭДС) для построения карт распределения элементов по поверхности образца и его поперечного среза.

Определение фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3» (Россия). Регистрацию дифракционной картины исходных порошков и полученных покрытий осуществляли на медном излучении в интервале углов Брэгга  $2\theta = 6 - 120^\circ$  с шагом по  $2\theta = 0,5^\circ$ . Анализ проводили в программе RAY по ГОСТ Р.8.563 [144].

Уточнение фазового состава покрытий проводили на спектрометре Thermo DXR (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды) при четырёх разных увеличениях на длине волны 780 нм с помощью встроенного программного обеспечения Atlas идентифицировали фазы с помощью встроенной библиотеки спектров.

Целью анализа было изучение фазового состава подложки и определение присутствия фаз в образце, содержащихся в очень малом количестве (карбиды, оксиды), присутствие которых может оказать влияние на термомеханические свойства покрытия, и его сцепление с подложкой с возможным образованием химического соединения на границе покрытия с подложкой. То есть данный метод, зачастую используемый для исследования углеродных материалов, дополняет фазовый анализ, помогая получить данные по определенным областям поверхности.

### 2.3 Метод качественной оценки сцепления покрытия с основой

В виду сложности определения величины сцепления покрытия с основой углеродного материала стандартными методами (царапания, индентирования (материал слишком мягкий) и клеевой/штифтовой методы (материал имеет низкую межслоевую прочность и разрушается по когезионному механизму)) была применена собственная методика качественной оценки адгезии.

В качестве метода оценки был использован метод аналогичный скрабированию – на поверхность наносили царапины с помощью алмазного надфиля ручным усилием. При отслоении и значительном осыпании материала покрытия величину адгезии оценивали как неудовлетворительную; при наличии царапин и локальных осыпаний, но при отсутствии отслоения – как удовлетворительную; при наличии только царапин – как среднюю; при отсутствии царапин, осыпаний и отслоений – как высокую.

Данный метод был применён при отработке режима термообработки покрытия.

### 2.4 Определение химического состава гравиметрическим методом

Для определения количественно химического состава образцов 2D композита с покрытиями системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  после силицирования, прежде всего доли SiC, использовали гравиметрический метод. Для этого предварительно механически очищенный от

излишков кремния образец с покрытием измельчали до порошкообразного состояния до фракции (-100) мкм, полученную пробу массой не менее 2 – 3 г использовали для анализа. Для этого навеску помещали в тугоплавкий алундовый тигель в печь типа СНОЛ и подвергали термообработке при температуре 900 °С не менее 2 – 3 ч.

По убыли массы определяли количество непрореагировавшего углерода. Далее остаток подвергали воздействию стехиометрической смеси азотной, серной ( $H_2SO_4$  вводят для предупреждения гидролиза  $H_2SiF_6$  и связывания разлагающей его воды), и фтороводородной кислот и определяли суммарную долю свободного кремния и оксида кремния.

По убыли массы высушенного остатка определяли долю Si плюс  $SiO_2$ . Оставшийся остаток составляет карбид кремния.

Зная долю карбида кремния и непрореагировавшего углерода и соответствующие температурные зависимости теплоёмкости, можно по правилу аддитивности определить теплопроводность образцов с покрытиями. Также можно связать долю карбида в материале с пропитываемостью расплавом кремния в зависимости от состава нанесённого покрытия при условии идентичных параметров получения покрытий на углеродном материале с различным соотношением фаз  $ZrB_2$  и  $MoSi_2$  в покрытии.

## 2.5 Определение прочности на трехточечный изгиб

Испытания на изгиб проводили на приборе ПЗИ-Р (Россия) по методике согласно ГОСТ 18228-94 [143] на образцах размером 30·12·6 мм (длина; ширина; высота) при расстоянии между опорами  $25 \pm 0,2$  мм с точностью по толщине  $\pm 0,10$  мм. Образцы вырезали из силицированных заготовок с помощью отрезного станка Accutom-100 (Дания) и механически шлифовали с помощью шлифовально-полировальной установки Struers (Дания) до толщины  $6,0 \pm 0,10$  мм. Длительность испытания на изгиб составляла не менее 10 с при постоянном увеличении нагрузки до её скачкообразного изменения, свидетельствующего об образовании первой трещины.

## 2.6 Определение ударной вязкости

Ударную вязкость просилицированных образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS определяли на образцах с поперечным сечением 10·10 мм и длиной 55 мм перпендикулярно слоям УКМ по ГОСТ 9454-78 [145] с V-образным надрезом глубиной 2 мм и радиусом скругления 0,25 мм у вершины согласно схеме, приведённой на рисунке 2.

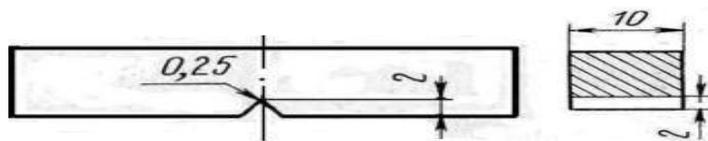


Рисунок 2 – Геометрия надреза (а) и поперечное сечение (б) образцов для испытания на ударную вязкость

Образцы с поперечным сечением 10·10 мм вырезали из пластин толщиной  $10,0 \pm 0,5$  мм с помощью отрезного станка Accutom-100 и далее с помощью фрезерного станка проводили V-образный надрез со стороны, противоположной поверхности силицирования.

## 2.7 Определение твёрдости образцов с покрытиями

Определение твёрдости исходных образцов углеродного материала (УМ) и образцов с покрытиями системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  (ZSM40 – ZS20) проводили с помощью метода Роквелла на твердомере Zwick ZHR 4150 LK, проводя по 10 измерений для основы и для каждого из образцов с соответствующими покрытиями. Предварительно заготовки были вырезаны с помощью отрезного станка Accutom-100 и отполированы до требуемой по ГОСТ 2789-73 [146] степени шероховатости и далее испытаны при нормальных условиях.

Твёрдость для УМ композита измеряли по шкале L (диаметр шарика 1/4" (дюйма), нагрузка 60 кг). Для УМ с покрытиями использовали шкалу HRF (диаметр шарика 1/16" (дюйма), нагрузка 60 кг).

## 2.8 Определение температуропроводности методом лазерной вспышки

Определение температуропроводности и косвенно теплопроводности образцов ZSM40 – ZS20 осуществляли на квадратных пластинах размером 12,7·12,7 мм толщиной 1,5 – 1,6 мм на анализаторе теплопроводности Netzch LFA 447 NanoFlash (Германия) методом лазерной вспышки по ГОСТ 57943-2017 ИСО [147] в интервале 25 – 300 °С с шагом 50 °С по температуре.

Данный метод состоит в коротком по длительности импульсном лазерном облучении фронтальной поверхности плоского образца и регистрации подъёма температуры на его задней поверхности как функции времени.

## 2.9 Определение теплопроводности стационарным методом

Теплопроводность образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS20 определяли абсолютным стационарным методом плоского слоя на цилиндрических заготовках диаметром 10 мм и высотой 10 мм при 25 °С по ГОСТ 7076-99 47 [148]. Измерения проводят при достижении установившегося одномерного потока тепла через образец при соблюдении плоскопараллельности противоположных поверхностей образца. Теплопроводность определяют по формуле

$$\lambda = \frac{Q \cdot d}{S(T_{\text{ГОР}} - T_{\text{ХОЛ}})}, \quad (11)$$

где  $Q$  – количество теплоты, прошедшее через образец, Дж;

$d$  – толщина образца, м;

$S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>;

$T_{\text{ГОР}}$  – температура горячей поверхности образца, К;

$T_{\text{ХОЛ}}$  – температура холодной поверхности образца, К.

В случае относительного метода измерения вносят поправки на перепад температур в слоях нагревателя и холодильника и на сопротивление контактов термодатчиков. В основном применяется для твёрдых тел с относительно невысокими значениями теплопроводности, поэтому для исследуемых в работе материалов может давать заниженные значения.

Для уточнения данных использовали косвенный метод, умножая найденные по методу лазерной вспышки значения температуропроводности ( $a$ ) на плотность ( $\rho$ ) и теплоемкость  $C_p$  по формуле  $\lambda = a \cdot \rho \cdot C_p$ .

Как показано в работах [30, 48, 49, 55 – 58] и [65 – 70] окислительная стойкость покрытий на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{MoSi}_2$  соответственно невысока. При этом, как отмечают авторы в [59, 74 – 76] возможности оксидных и силицидных систем не исчерпаны.

Введение стабилизированного диоксида циркония ( $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ масс. \% Y}_2\text{O}_3$ ) в материал на основе  $\text{MoSi}_2$  в количестве от 10 до 20 масс. % позволяет повысить трещиностойкость покрытий за счёт отклонения трещины. Также, как отмечено в [76], можно повысить стойкость к низкотемпературному окислению.

Данных по окислению в области высоких (выше 1500 °С) и сверхвысоких (выше 2000 °С) температур таких покрытий авторами не приведено, но при этом в [59] показано, что материал способен работать до 1300 °С за счёт образования диоксида кремния. Есть основание предполагать, что материал может работать при более высоких температурах за счёт образования ортосиликата циркония. Поэтому в данной работе предпринята попытка исследовать и повысить (относительно чистых  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{MoSi}_2$ ) за счёт образования тугоплавких стекол и каркаса из  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  окислительную стойкость покрытий с добавками 10 и 20 масс. % частично стабилизированного диоксида циркония, показавших в [74 – 76] повышенные механические свойства.

#### 3.1 Состав и структура покрытий $\text{MoSi}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$

Нанесение покрытий составов (ZM20) и (ZM10) (толщиной 250 мкм) проводили плазменным напылением на воздухе. В качестве барьерного слоя для снижения разности КТР между подложкой и покрытием использовали жаростойкий никелевый сплав толщиной 30 мкм.

Фазовый анализ покрытий составов:

( $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ масс. \% Y}_2\text{O}_3$ ) 20 масс. % –  $\text{MoSi}_2$  (ZM20);

( $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ масс. \% Y}_2\text{O}_3$ ) 10 масс. % –  $\text{MoSi}_2$  (ZM10)

проведен на медном излучении на рентгеновском дифрактометре марки «ДРОН-3».

Ниже представлена дифрактограмма подслоя никелевого сплава, отделенного от подложки, с наружной поверхности и с тыльной стороны на границе с подложкой в соответствии с рисунками 3, 4.

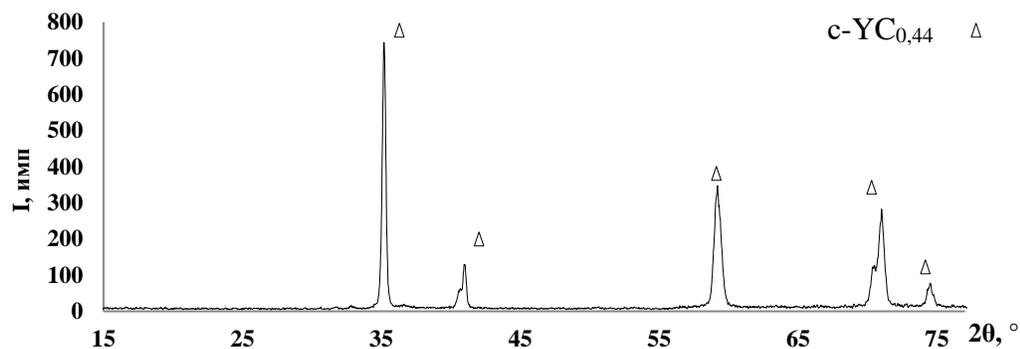


Рисунок 3 – Дифрактограмма подслоя с внешней поверхности

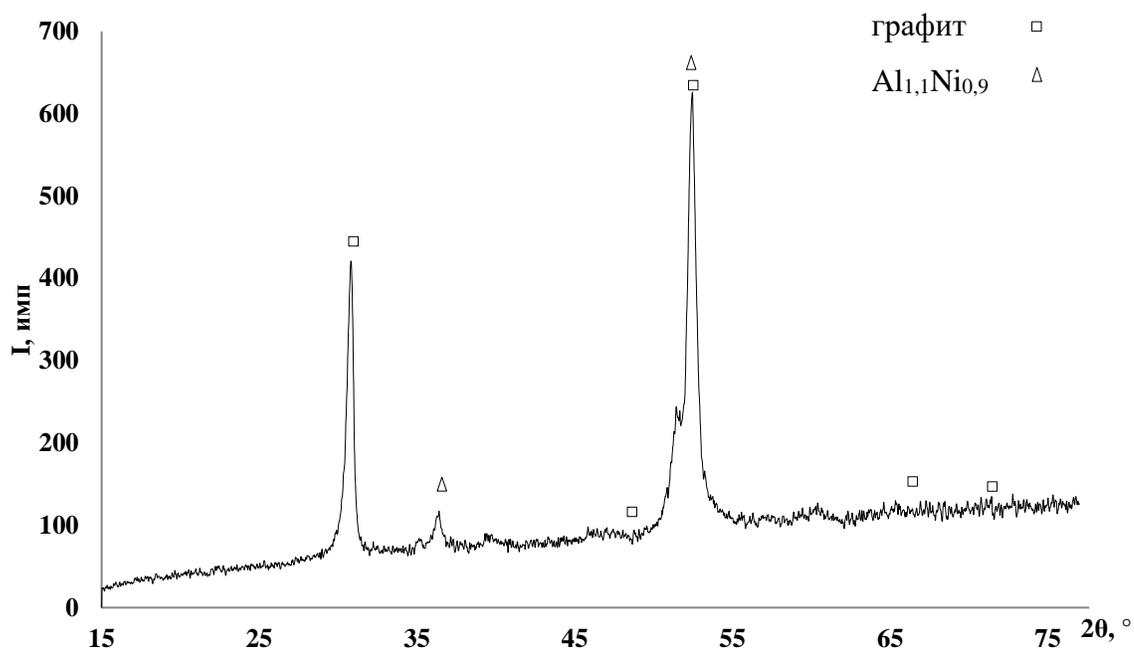


Рисунок 4 – Дифрактограмма подслоя с тыльной стороны на границе с подложкой

С наружной поверхности по данным РФА образуется кубический карбид иттрия  $YC_{0,44}$  ( $c-YC_{0,44}$ ), а с тыльной поверхности  $Al_{1,1}Ni_{0,9}$ , близкий по составу к жаростойкой фазе  $\beta-NiAl$ .

Предположительно, в результате частичного окисления при плазменном процессе образуется  $Al_{1,1}Ni_{0,9}$ , а оксиды содержатся в малых долях, которые не удаётся обнаружить методом РФА.

В покрытиях составов (ZM20), (ZM10) по данным РФА (согласно рисунку 5 и таблице 4) обнаружен тугоплавкий низший силицид и оксид молибдена:  $t-Mo_5Si_3$ ;  $h-MoO_2$  и оксид кремния  $t-SiO_2$  как результат окисления, типичного для плазменного процесса. Также обнаружены твердый раствор с иттрием в качестве атома замещения на основе кубического диоксида циркония состава  $c-Zr_{0,85}Y_{0,15}O_2$  и следы ортосиликата циркония ( $t-ZrSiO_4$ ).

Таблица 4 – Объёмная доля фаз в покрытиях ZM20, ZM10 до испытаний на жаростойкость

Состав покрытия	Объёмная доля фазы, %			
	t-Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	c-Zr <sub>0,85</sub> Y <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>	t-SiO <sub>2</sub>	h-MoO <sub>2</sub>
ZM20	28,2	41,6	25,2	5,0
ZM10	48,2	21,6	25,2	5,0

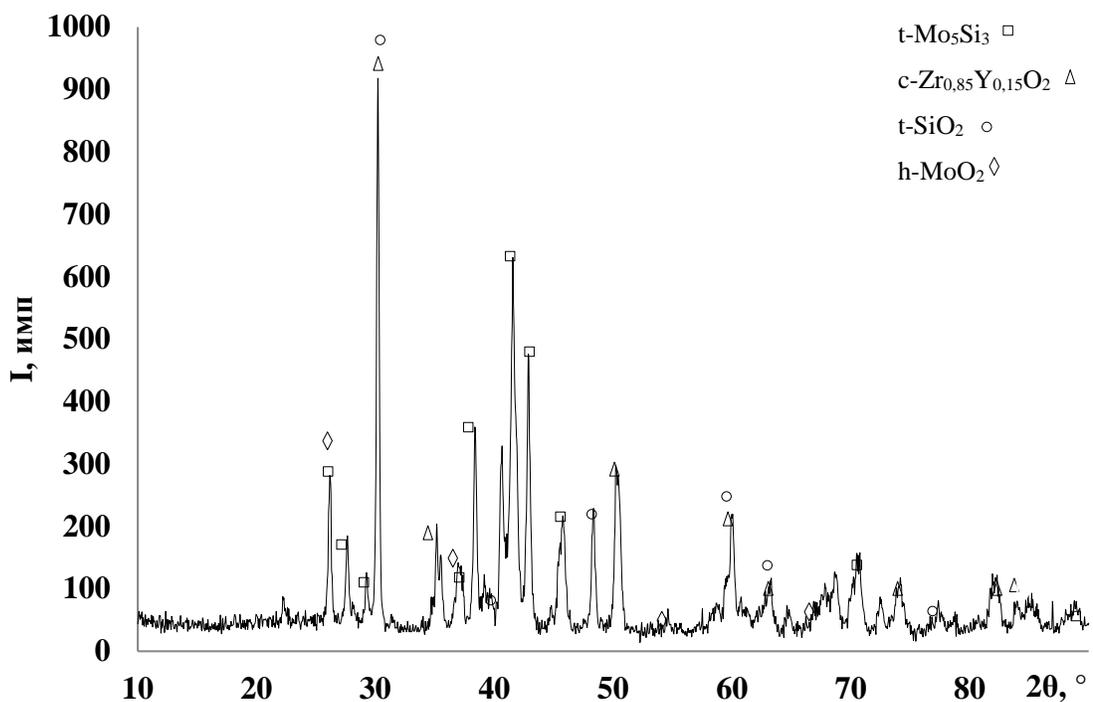


Рисунок 5 – Дифрактограмма образцов с покрытиями составов (ZM20) и (ZM10)

На рисунке 8 представлены фотографии макроструктуры покрытий. Целостная макроструктура покрытия (ZM10) с отчётливо различной зёрненной структурой (рисунок 6 а) и наличие трещин в покрытии (ZM20) при абсолютно одинаковом фазовом составе, вероятно, может быть объяснено стабилизирующим влиянием MoSi<sub>2</sub> на структуру покрытия за счёт снижения КТР покрытия и повышения его пластичности.

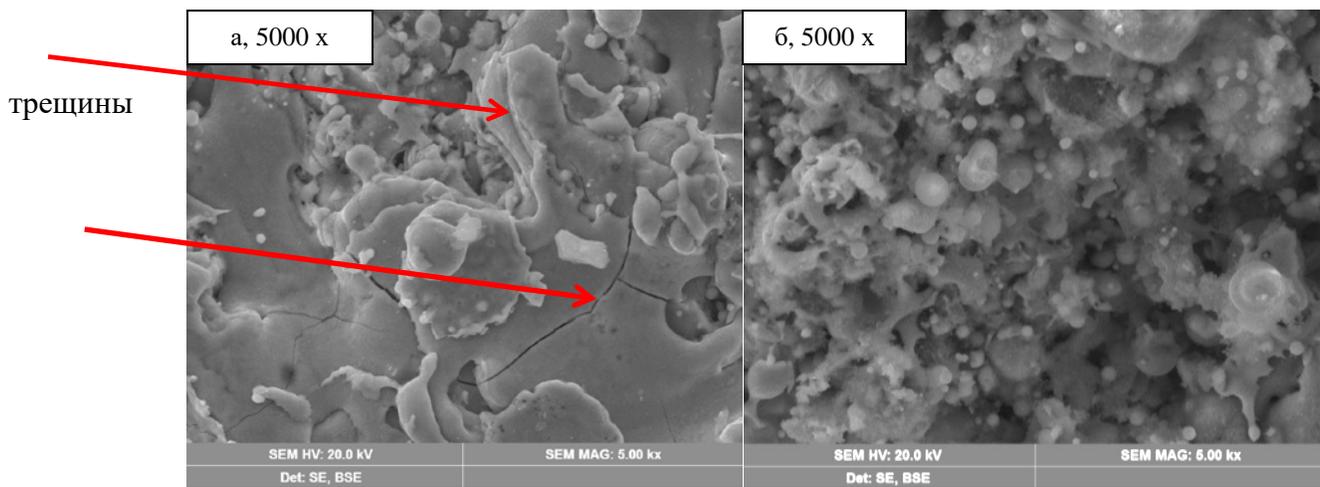


Рисунок 6 – СЭМ структура покрытий составов (ZM20) (а) и (ZM10) (б)

### 3.2 Испытания на трехточечный изгиб

Диаграммы «напряжение – деформация» для образцов с покрытиями ZM20, ZM10 с толщиной подслоя 30 мкм при испытаниях на трёхточечный изгиб приведены на рисунке 7.

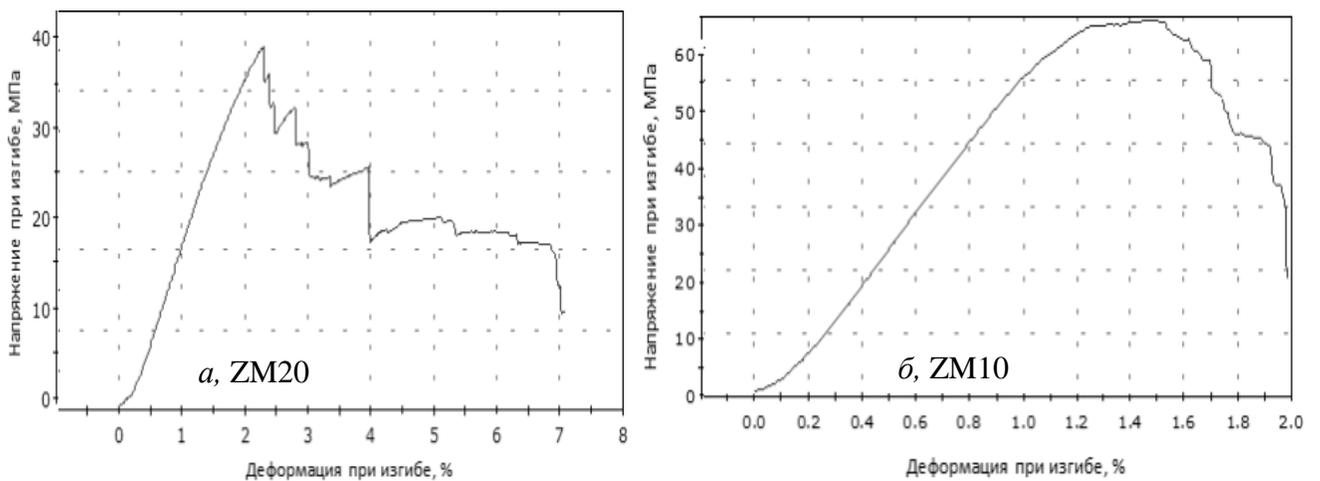


Рисунок 7 – Диаграмма напряжение – деформация для образцов с покрытиями ZM20 и ZM10 для толщины барьерного слоя 30 мкм

Из внешнего вида диаграмм видно, что образец с покрытием (ZM20) разрушается при достижении предела пропорциональности хрупко и ступенчато (по достижению максимальной нагрузки происходит резкое падение напряжения) – сначала разрушается поверхность покрытия, в котором уже есть локальные трещины, а затем последовательно волокна углеродной основы. Образец с покрытием состава (ZM20) достигает предела прочности и резко разрушается.

Несложно заметить, что покрытие состава (ZM10) имеет, вероятно, псевдопластичный (вязкий) характер разрушения за счет большей доли пластичного дисилицида молибдена в покрытии и целостной макроструктуры. Результаты испытаний на изгиб (среднее значение по 5 измерениям) (таблица 5) свидетельствуют в пользу образца с покрытием состава ZM10, имеющего более высокую прочность.

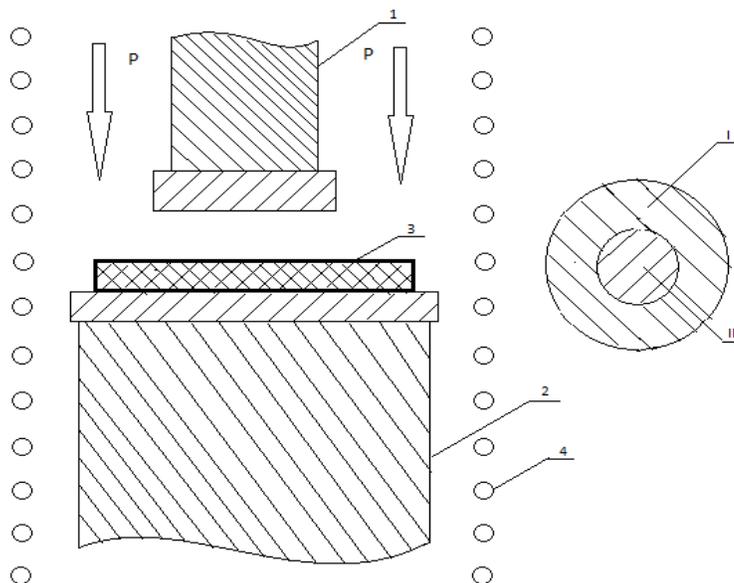
Таблица 5 – Данные испытаний на прочность на трёхточечный изгиб образцов с покрытиями составов (ZM20), (ZM10)

Состав	Нагрузка до разрушения, Н	Предел прочности, МПа	Толщина барьерного слоя, мкм
(ZM20)	786	39	30 ± 3
(ZM10)	899	68	30 ± 3

Как видно из таблицы 3, с увеличением доли дисилицида молибдена от 80 до 90 масс. % наблюдается рост прочности образцов.

Поскольку практический интерес представляет изучение характера разрушения в области высоких температур образец с покрытием состава (ZM10), показавший по результатам испытаний на изгиб лучший результат, испытали в условиях, воспроизводящих одновременное воздействие давления (использовали давление пуансона) и температуры (ОВДТ), подобное воздействию высокоэнтальпийного тормозного потока в верхних слоях атмосферы. Для этого использовали аппарат горячего прессования немецкой компании «Кляйн», принцип работы которого гораздо проще высокотехнологичных испытательных систем, а затраты ниже. Метод заключается в следующем: был подготовлен пуансон цилиндрической формы, причём его размер был меньше, чем размер экспериментального образца. Таким образом, подобранный размер пуансона позволил получить две области исследования. Одну область подвергали только высокотемпературному нагреву, вторую область подвергали высокотемпературному нагреву и воздействию давления. Так как пуансоны изготовлены из графита, то для предотвращения возможных взаимодействий материала покрытий с ними, образец покрыли нитридом бора простым намазыванием суспензии нитрида бора на основе этилового спирта.

На рисунке 8 представлена схема размещения образца.



1 – верхний пуансон; 2 – нижний пуансон; 3 – образец; 4 – нагревательный элемент; I – зона, подвергнутая только воздействию высоких температур; II – зона, подвергнутая одновременному воздействию высоких температур и давления; P – направление давления прессования.

Рисунок 8 – Схема размещения образца

Перед тем как испытывать образцы на установке горячего прессования, была проведена оценка по воздействию давления на формоизменение образцов УМ без покрытия. Относительное сжатие образцов УМ оценивали по изменению толщины до и после испытания на аппарате горячего прессования.

Испытания образца с покрытием проводили в течение 30 минут при температуре 1800 °С и давлении 2 МПа.

Эксперимент проводили с целью определения области упругой деформации образцов углеродного материала, в которой, в отличие от области пластической деформации, образец незначительно изменяет свою форму.

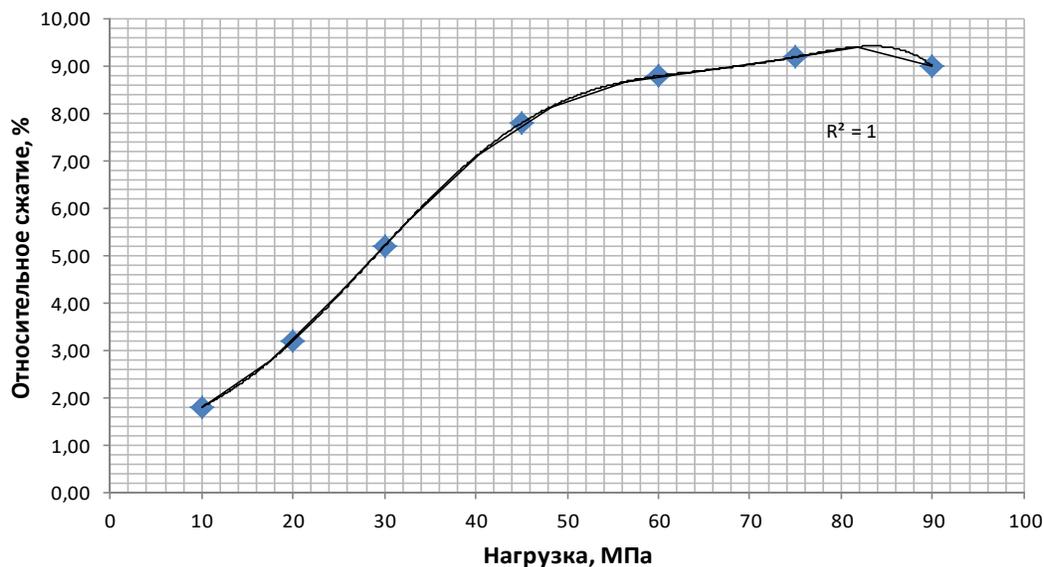


Рисунок 9 – Зависимость относительного сжатия УМ от нагрузки

Как видно из рисунка, упругая деформация сохраняется в области нагрузок до 45 МПа, что позволяет адекватно интерпретировать результаты эксперимента, так как в этом интервале отсутствует формоизменение самой подложки.

Микроструктура поперечного излома образцов с покрытием показана на рисунке 10.

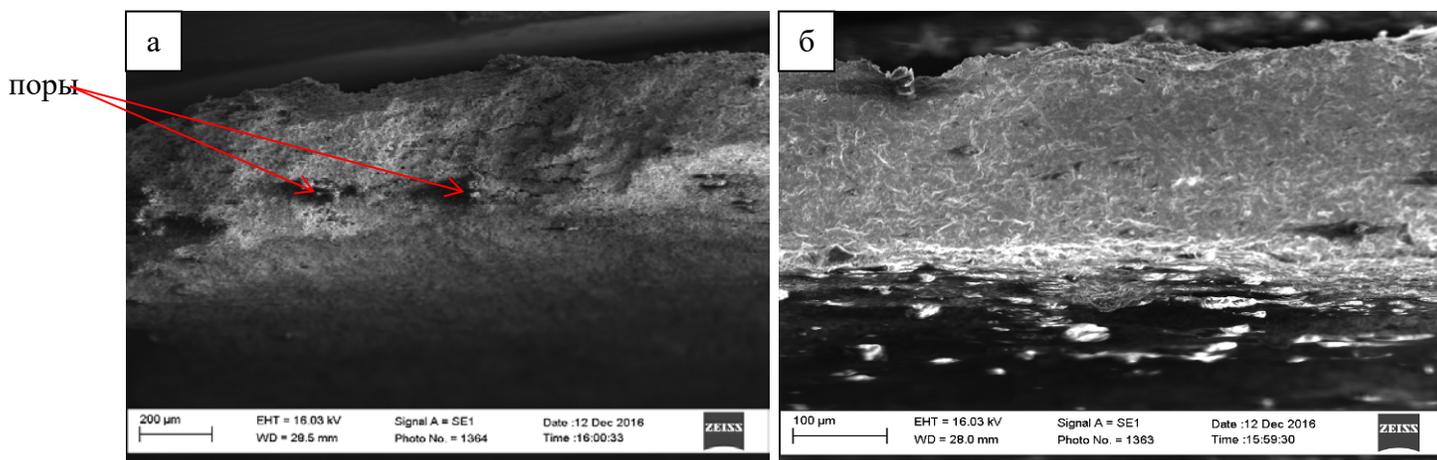


Рисунок 10 – СЭМ структура поперечного излома области образца с покрытием: без воздействия давления (а), и подвергнутой воздействию давления (б)

Из рисунка видно, что в сравнении с зоной без воздействия давления, покрытие в области, подвергнутой воздействию давления, имеет более плотную структуру. В нём также отсутствуют трещины, что даёт основание предположить его высокую пластичность. Это даёт основание предполагать, что покрытие при одновременном воздействии давления и высоких температур

начинает пластически деформироваться и уплотняться (рисунок 11), что создает сопротивление проникновению кислорода. через поровое пространство.

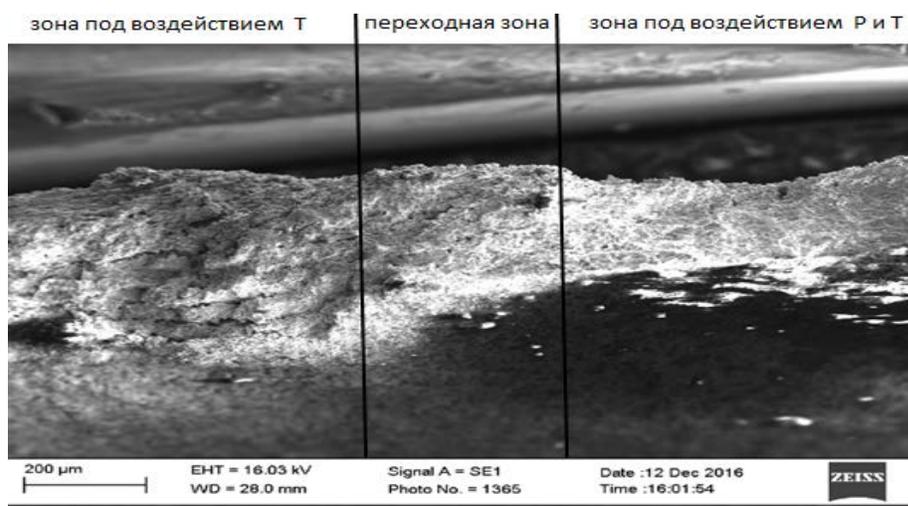


Рисунок 11 – Изображение излома покрытия в переходной области

Показано что, жаростойкое покрытие, на основе  $\text{MoSi}_2$  способно к пластической деформации в условиях высоких температур при одновременном сохранении адгезионной прочности и трещиностойкости.

### 3.3 Испытания на жаростойкость в динамическом газовом потоке покрытий системы $\text{MoSi}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ при различных углах воздействия

УМ с покрытиями (ZM20), (ZM10), полученные плазменным напылением (толщина 280 мкм) размером 100·100·7 мм испытывали с помощью газопламенного и плазменного потока сдвоенной установки высокоскоростного газопламенного и плазменного напыления НVP (Германия) (кислородно-ацетиленовой горелки (КАГ)) при воздействии теплового потока при условиях:

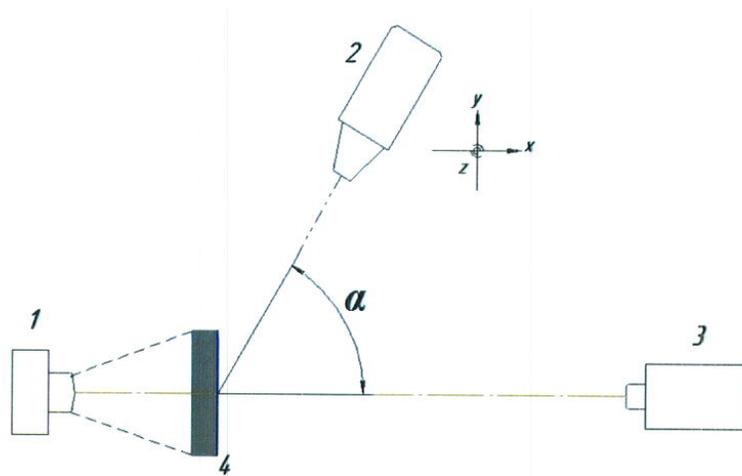
угол воздействия газового потока – 30, 60, 90°;

температура, °C – 1700 °C, 400 сек и 2100 °C, 20 сек.

Схема испытательного стенда приведена на рисунке 12 (пистолет 2 и образец 1 находятся в разных плоскостях). С помощью плазменного пистолета (3) ионизированную кислородно-ацетиленовую смесь подают под одним из углов (30, 60 или 90°) на поверхность образца (4).

ИК-пирометром фиксируют температуру тыльной поверхности образца (термограмма в Приложении В), а ИК-тепловизором – распределение температурного поля.

Расход керосина в процессе испытаний составил 10 – 25 л/ч и окислителя кислорода 8 – 15 л/ч, охлаждение проводили водой со скоростью потока 0,5 л/ч.



1 – ИК тепловизор FlirT 640; 2 – плазменный пистолет K2; 3 – ИК пирометр Imрас 140; 4 – образец

Рисунок 12 – Расположение элементов стенда для испытаний на жаростойкость

Чтобы определить приблизительную температуру на фронтальной поверхности образца (с учетом погрешности тепловизора, величины теплопроводности образца и методической ошибки) надо выразить температуру фронтальной поверхности из формулы

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} (T_{\phi} - T_{\tau}) S \cdot \tau, \quad (12)$$

где  $Q$  – количество теплоты, проходящее через образец, Дж;

$\lambda$  – теплопроводность образца, Вт/(м·К);

$T_{\phi}$  – температура на фронтальной поверхности, К;

$T_{\tau}$  – температура на тыльной поверхности, К;

$\delta$  – толщина образца, м;

$S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>;

$\tau$  – время испытания, с.

Из формулы выше можно определить  $T_{\phi}$ :

$$T_{\phi} = T_{\tau} + \frac{Q \cdot \delta}{\lambda \cdot S \cdot \tau}, \quad (13)$$

Зная плотность набегающего потока ( $5 \cdot 10^4$  Вт/м<sup>2</sup>), площадь поверхности пластины (0,01 м<sup>2</sup>) и время воздействия потока (20 с), можно оценить количество теплоты как  $10^4$  Дж. Далее

выражая из (13) и принимая, что  $T_T \approx 2020 \text{ }^\circ\text{C}$  (2293 K) для ZM20 и  $2040 \text{ }^\circ\text{C}$  для ZM10,  $\delta \approx 0,01 \text{ м}$  (толщина покрытия не превышает 300 мкм, а толщина пластины 0,01 м, поэтому толщиной покрытия можно пренебречь),  $S = 0,01 \text{ м}^2$  и  $\lambda = 8,7 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  для ZSM10 и  $8,2 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  для ZSM20 (определена стационарным методом при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), можно рассчитать  $T_\phi$ .

Подставив указанные значения, можно получить, что  $T_\phi \approx 2080 \text{ }^\circ\text{C}$  для ZM20 и  $2100 \text{ }^\circ\text{C}$  для ZM10 с учётом названных погрешностей.

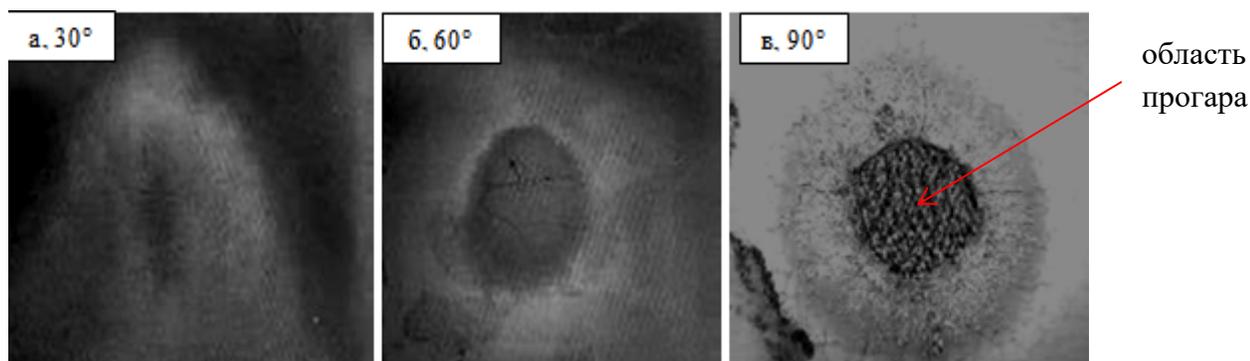
Поэтому в дальнейшем, как и указано в акте испытаний, можно считать  $T_\phi$  приблизительно равной  $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Образцы испытывали по пять для каждого покрытия, и приводили средние значения изменения массы и изображения макроструктуры, близкие к усредненным данным для данного покрытия.

В результате испытаний получено следующее.

При  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 20 сек никаких изменений состояния поверхности образцов с покрытиями (ZM20) и (ZM10) не обнаружено, отслоений и растрескиваний не наблюдали. Изменение массы составило  $0,006 \text{ } \%$  и  $0,005 \text{ } \%$  соответственно.

При 20 секундном воздействии потока при  $2100 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается существенное изменение состояния поверхности покрытия (рисунок 13): появляются множественные трещины и области прогара, изменение массы составило  $0,097 \text{ } \%$ . Особенно существенное влияние на дефекты покрытия оказывает угол воздействия потока: при увеличении угла воздействия от  $30^\circ$  до  $90^\circ$  происходит сначала окисление (рисунок 13 а) при  $30^\circ$ , затем образование трещин в окисленном слое в результате релаксации термических напряжений (рисунок 13 б и г) и прогар при нормальном воздействии (рисунок 13 в) через 17 сек после начала испытания.



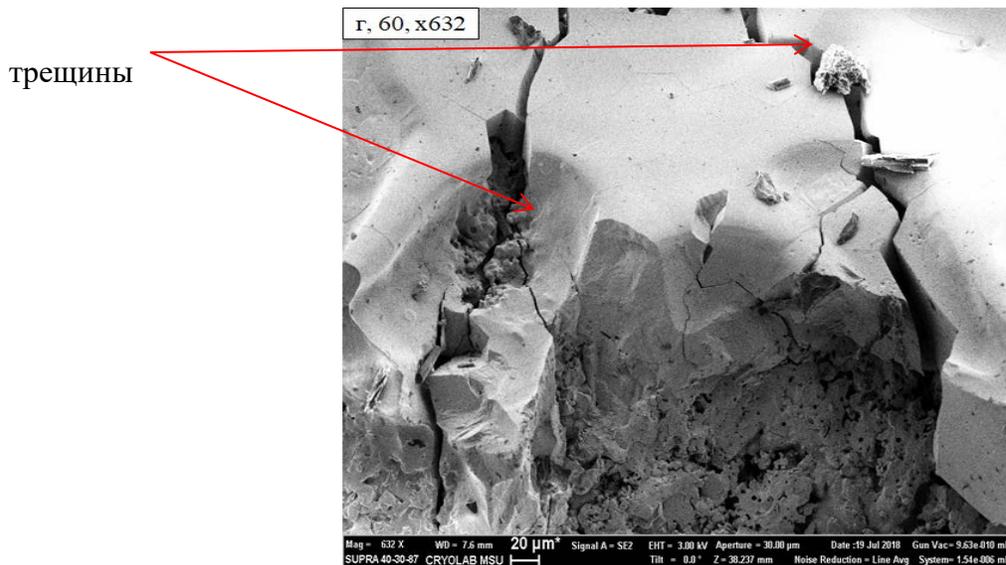
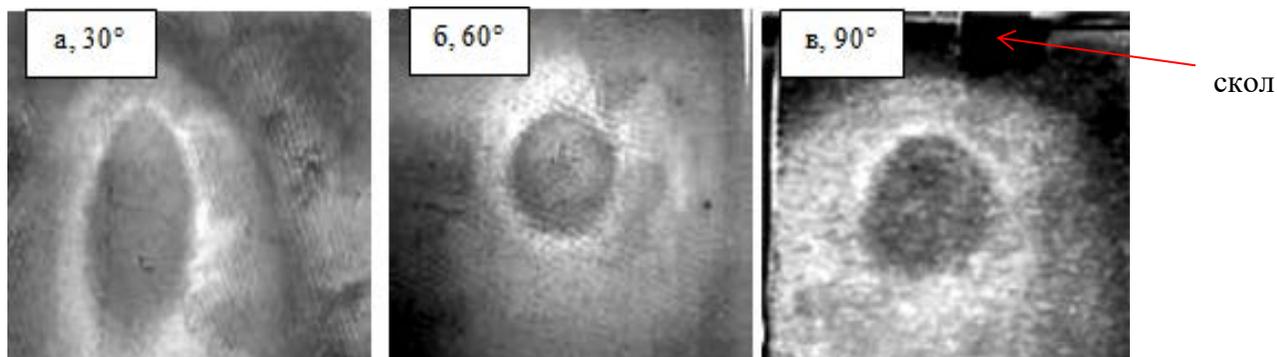


Рисунок 13 – СЭМ структура поверхности образца с покрытием состава (ZM20) при различных углах воздействия при 2100 °С, 20 сек

При воздействии потока под углом 30° ZM10 ведёт себя аналогично ZM20. При дальнейшем увеличении угла потока в отличие от ZM20 возникновения трещин вплоть до угла воздействия 90° (рисунок 14 в) не наблюдается. При воздействии под углом 60° наблюдается окисление покрытия и образование стекловидной плёнки (рисунок 14 б и г). При проведении РФА установлено, что в стекловидной пленке присутствует ортосиликат циркония (рисунок 15, таблица 6). Появление ортосиликата циркония способствует залечиванию трещин и снижение потерь массы – изменение массы для ZM10 составило 0,077 % при 2100 °С, что значительно ниже, чем для ZM20.



стекловидная плёнка

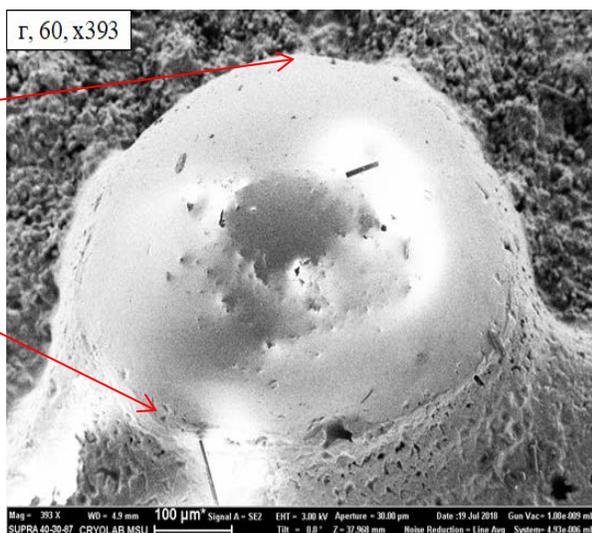


Рисунок 14 – СЭМ структура поверхности образца с покрытием состава (ZM10) при различных углах воздействия при 2100 °С, 20 сек

Таблица 6 – Объёмная доля фаз в покрытиях ZM20, ZM10 после испытаний на жаростойкость

Состав покрытия	Объёмная доля фазы, %				
	t-Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	t-Zr <sub>0,85</sub> Y <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>	t-SiO <sub>2</sub>	h-MoO <sub>2</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>
ZM20	41,0	22,9	33,7	2,4	–
ZM10	41,0	11,4	33,7	2,4	11,5

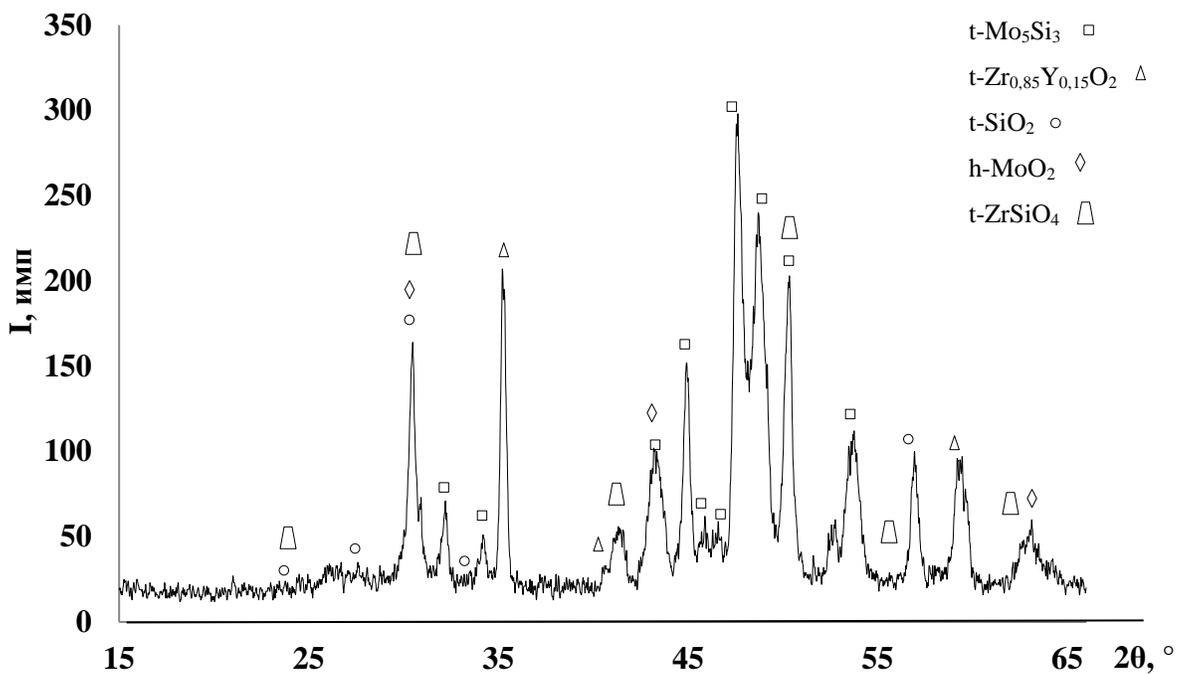


Рисунок 15 – Дифрактограмма образца с покрытиями состава (ZM20) и (ZM10) после испытаний на жаростойкость при 2100 °С, 20 сек, угле воздействия 60°

По данным РФА установлено, что в процессе термического воздействия выше 1700 °С частично стабилизированный диоксид циркония претерпевает фазовые превращения – переход из кубической модификации (с) в тетрагональную (t) модификацию, что сопровождается объемными изменениями и может привести к растрескиванию покрытия при релаксации термических напряжений, что наблюдается для ZM20. Для ZM10 количество образовавшегося стекла больше за счёт большей доли пластичного дисилицида молибдена, и трещины удастся залечить.

Согласно данным Книттеля [69], который изучал окисление чистого дисилицида молибдена и данным в [59] выше 1200 °С низший силицид молибдена Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> окисляется до диоксида кремния, который в свою очередь при T > 1473 К (~1200 °С) образует ортосиликат циркония [87].



Именно циркон связывает быстро испаряющийся кремнезем и обеспечивает защиту от окисления.

Как видно, образец с покрытием состава (ZM10) успешно выдерживает испытания при обоих условиях (как при 1700 °С, так и при 2100 °С при углах воздействия 30 и 60°) и имеет меньшие показатели изменения массы по сравнению с ZM20.

Из анализа литературных источников известно, что покрытия на основе дисилицида молибдена прекрасно выдерживают испытания в высокотемпературной области [61 – 64]. Однако имеется ряд публикаций [65 – 68], где отмечается склонность покрытий к окислению в области низких температур: по мнению одних авторов окисление протекает в интервале 400 – 600 °С [65, 66], по данным других – 350 – 750 °С [67, 68].

Поэтому для уточнения начала низкотемпературного окисления исследовали кинетику окисления материала покрытия состава (ZrO<sub>2</sub> – 8 масс. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – 90 масс. % MoSi<sub>2</sub> (ZM10) в проточных условиях при 400, 500 и 600 °С в течение 120, 90 и 30 минут соответственно и при промежуточных температурах 450 и 550 °С в течение 60 и 45 минут соответственно по 5 точек на каждую температуру по методике МИ 00200851-330-2010 для определения скорости реакции и энергии активации.

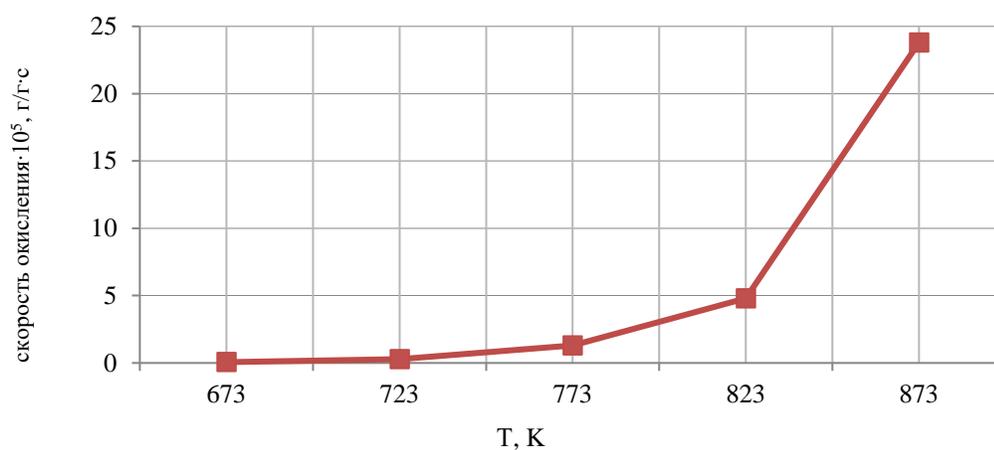
Масса крупок размером 3·3 мм составляла приблизительно 1 г, контроль изменения их массы проводили на высокоточных аналитических весах с погрешностью 0,001 г; температуру в реакторе контролировали термопреобразователем. Учитывая малую массу навески относительно реактора и продолжительность эксперимента можно считать, что температура

поверхности образца соответствует регистрируемой термопреобразователем с погрешностью приблизительно 7 %.

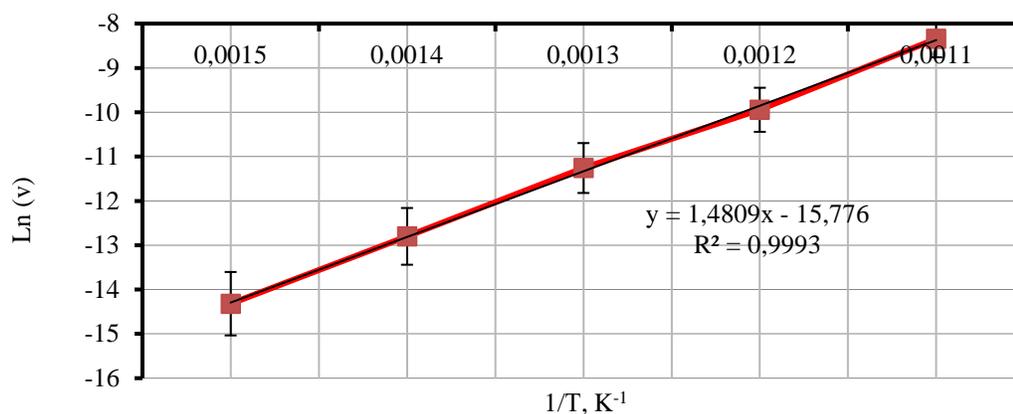
В таблице 7 представлены усредненные значения скоростей окисления для каждой из температур и рассчитанная энергия активации, на рисунке 16 – зависимость скорости окисления от температуры.

Таблица 7 – Результаты исследования кинетики «низкотемпературного окисления»

Скорость процесса окисления при различных температурах, $10^{-5}$ г/Г*с				
При 400 °С	При 450 °С	При 500 °С	При 550 °С	При 600 °С
0,0604	0,2760	1,2900	4,8000	23,8000
Энергия активации, 147,8 кДж/моль				



а)



б)

Рисунок 16 – Зависимость скорости реакции окисления материала покрытия состава (ZM10) от температуры в исходных (а) и спрямляющих (полулогарифмических) координатах (б)

Как можно видеть, начиная с 500 °С, происходит резкое ускорение реакции окисления, которая описывается экспоненциальной зависимостью и подчиняется уравнению Аррениуса. Это согласуется с литературными данными [65, 66] по часто наблюдаемому явлению так называемой «молибденовой чумы» в интервале 400 – 600 °С.

### 3.4 Выводы по главе

На основании выполненных исследований установлено, что покрытия системы  $\text{MoSi}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ , содержащие 90 масс. %  $\text{MoSi}_2$  (ZM10), имеют существенно большую прочность на трехточечный изгиб (68 МПа) по сравнению с составом с 80 масс. %  $\text{MoSi}_2$  (ZM20) (38 МПа) за счёт большей пластичности материала. Образец с покрытием состава (ZM10) по результатам испытаний под одновременным воздействием давления и температуры разрушается по псевдопластичному механизму, сохраняя целостную микроструктуру.

Показано, что покрытия состава (ZM10) выдерживают испытания на жаростойкость при 1700 °С, 400 сек и 2100 °С, 20 сек, в то время как (ZM20) начинает деградировать при 2100 °С при испытаниях под углом 60° (появляются трещины в окисленном слое).

Однако, покрытие состава (ZM10) подвержено окислению в области относительно низких температур (400 – 600 °С) и, следовательно, не может удовлетворительно функционировать при ступенчатом нагреве от комнатной температуры до температур эксплуатации.

## ГЛАВА 4. ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$

На основе результатов исследований системы  $MoSi_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$ , приведенных в главе 3, показано, что покрытия на их основе не способны обеспечить стабильную защиту углеродного материала (УМ) от окисления от комнатной температуры до температур эксплуатации. в связи с низкотемпературным окислением молибдена – «молибденовой чумой». Необходимо стабилизировать систему.

Как следует из литературных данных наиболее перспективными представляются керамические материалы на основе системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ , поскольку они обладают повышенной прочностью и жаростойкостью вплоть до 2000 °С. При этом материалы системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  недостаточно изучены и исследователями не рассмотрено влияние соотношения компонентов покрытия на физико-механические свойства и показатели жаростойкости.

В данной главе приведены результаты исследования влияния соотношения  $MoSi_2/ZrB_2$  при постоянном содержании  $SiC$  в количестве 20 масс. % в покрытии на физико-механические свойства и показатели жаростойкости, а также влияние параметров (температура, давление, время выдержки) горячего прессования на структуру и свойства покрытий на основе системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ .

Присутствие  $SiC$  в состав покрытия в количестве 20 масс. % позволяет снизить разницу КТР между барьерным слоем и покрытием, что подтверждено многочисленными исследованиями отечественных и зарубежных авторов [130 – 132]. Компоненты покрытия также были подобраны на основании обобщённого критерия термостойкости [32].

Известно, что введение  $MoSi_2$  в состав покрытия увеличивает плотность керамики и позволяет проводить спекание с участием жидкой фазы [127, 128]. Также совместное введение дисилицида молибдена и карбида кремния приводит к взаимному измельчению частиц [128].

### 4.1 Описание метода нанесения покрытий системы $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$ на УМ

В качестве исходных материалов взяты чистые («ч») порошки  $ZrB_2$  (ТУ 6-09-03-46-75),  $MoSi_2$  (ТУ 6-09-03-395-74),  $SiC$  (ГОСТ 3647-80),  $Si$  (ГОСТ 2169-69) и  $BN$  (ГОСТ Р 53922-2010).

Порошки были размолоты на агатовой механической ступке на Pulverizette2 (Дания) и классифицированы на виброгрохоте Analysttte3 (Дания) на фракции -63...+40 мкм для  $ZrB_2$  и  $Si$ ; -20 мкм для  $SiC$  и  $BN$ , и -40...+20 мкм для  $MoSi_2$ .

В подготовленный раствор карбоксиметилцеллюлозной (КМЦ) связки вводили порошковую смесь заданного состава в соотношении, обеспечивающим необходимую вязкость при нанесении покрытия на поверхность углеродного материала. Выбор материала связки обусловлен тем, что КМЦ обладает минимальным углеродным остатком после отжига. Перед нанесением суспензии образцы углеродного материала предварительно подвергали нагреву, затем наносили суспензию с материалом барьерного слоя, образцы сушили при комнатной температуре и затем наносили суспензию, содержащую компоненты покрытия  $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$ .

Критерием выбора оптимального соотношения связующего и наполнителя было отсутствие трещин в покрытии, его отслоений и стекания материала покрытия с поверхности заготовки после сушки.

После сушки при комнатной температуре покрытия подвергали термической обработке на аппарате горячего прессования «Кляйн» (Германия) в среде аргона по режимам (1) – (3) при температурах от 1420 до 1850 – 1900 °С и выдержкой под давлением от 0 до 60 МПа [149].

Различие между режимами (1) и (2) заключается в том, что при температуре 1420 °С, незначительно превышающей температуру плавления кремния (1410 °С), вязкость кремния достаточно высока (0,573 мПа·с), а реакционная активность низка, в то время как при увеличении температуры на 30 °С до 1450 °С вязкость кремния уже составляет 0,453 мПа·с (снижение на 20 %), и реакционная способность значительно возрастает.

Все образцы перед проведением термообработки обмазывали спиртовой суспензией BN так же, как и поверхность нижнего и верхнего пуансона для предотвращения адгезионного припекания, также использовали прокладку «Графлекс».

#### 4.2 Исследование влияния параметров горячего прессования на структуру и свойства покрытий на основе системы $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$

В качестве критериев оптимизации при нанесении покрытий выбраны качество получаемого покрытия (пористость, отсутствие трещин и отслоений, адгезия к основе), величина прочности на изгиб материала с покрытием при изменяющихся параметрах горячего прессования: температуры, давления и времени выдержки при режимах (1) – (3), а также материал барьерного слоя и его толщина.

На рисунках 20, 21 представлены результаты элементного анализа и фотографии микроструктуры барьерных слоёв, полученных по режимам (1) – (2). Составы барьерных слоев покрытий для данных режимов: 75 масс. % Si – 25 масс. % BN (Si25BN); Si – C (Si-C); SiC; Si. Добавление гексагонального нитрида бора к кремнию объясняется тем, что он имеет ту же

решётку, что и графит основы и может способствовать лучшему сцеплению и образованию карбида кремния на границе подложка – барьерный слой, выступая как твёрдая смазка и катализатор карбидообразования [150]; использование стехиометрической смеси углерода с кремнием (Si – C) показало высокий показатель сцепления в работе [114], SiC и Si традиционно применяют при нанесении барьерных слоев в методе нанесения суспензий.

На первом этапе отработки технологии выбирали материал барьерного слоя, варьируя условия термообработки. На рисунке 17 приведена типичная микроструктура поверхности барьерного слоя и его поперечный излом после нанесения суспензии на примере Si<sub>25</sub>BN. Зеленым цветом на поперечном изломе на рисунке 17 б показан углерод основы (прямоугольная врезка ЭДС)

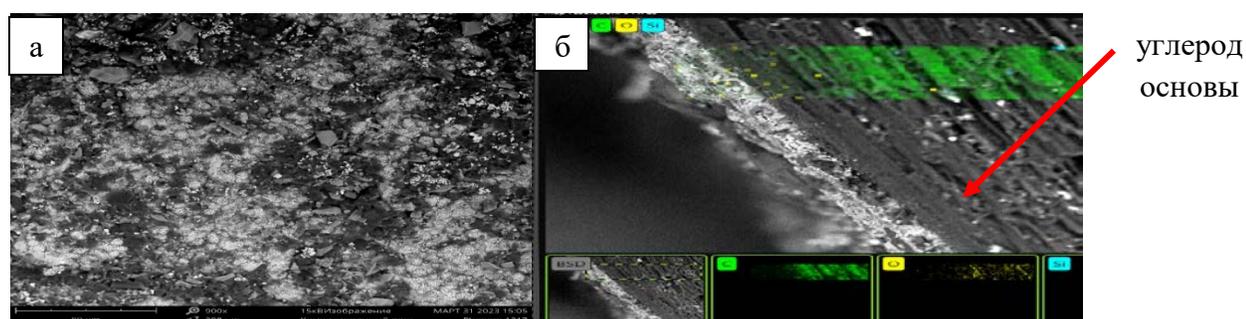


Рисунок 17 – Типичная СЭМ структура поверхности (а) и поперечного среза (б) барьерного слоя на примере состава (Si<sub>25</sub>BN) после нанесения суспензии при увеличении 900 и 1400 соответственно

Для выбора оптимального барьерного слоя также сравнивали дифрактограммы барьерных слоёв (Si<sub>25</sub>BN) – (Si) и выбирали тот, который при наличии целостной микроструктуры имел бы наибольшее содержание образующейся фазы β-SiC, которая может повысить сцепление с подложкой и имеет наиболее близкое к ней значение КТР.

По результатам анализа представленных ниже изображений только барьерный слой Si<sub>25</sub>BN имеет удовлетворительную микроструктуру. Несложно заметить, что при режиме (1) покрытие практически полностью сошлифовано, в то время как при режиме (2) (рисунок 18 ж) покрытие уже отчётливо различимо на поперечном изломе и имеет целостную микроструктуру на поверхности (рисунок 18 д). Барьерные слои составов (Si – C); SiC, Si при обоих режимах сошлифованы на поперечном изломе (на рисунке 19 ж приведен типичный поперечный излом) и поверхность барьерных слоев фрагментарна, что видно по фото микроструктуры и картам ЭДС, где преобладающая часть поверхности представляет собой углерод подложки, обозначенный красным цветом. Барьерные слои отслаиваются, осыпаются и трескаются при режимах (1) и (2).

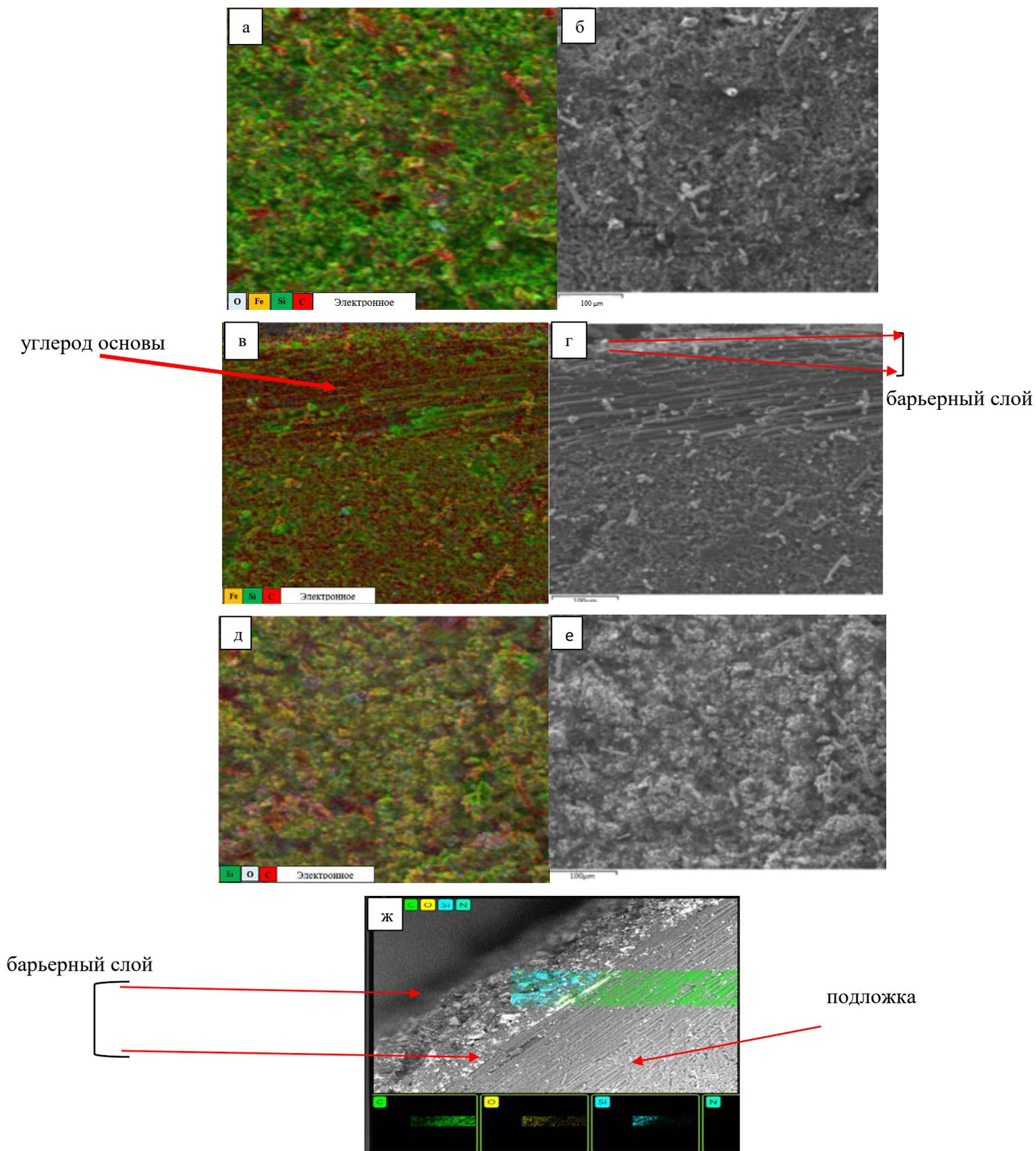


Рисунок 18 – Многослойные карты ЭДС и СЭМ структуры поверхности (а, б) и поперечного среза (в, г) барьерного слоя состава (Si<sub>25</sub>BN) (режим (1)), (д, е) и (ж) – то же для (режима (2)) при увеличении 1000

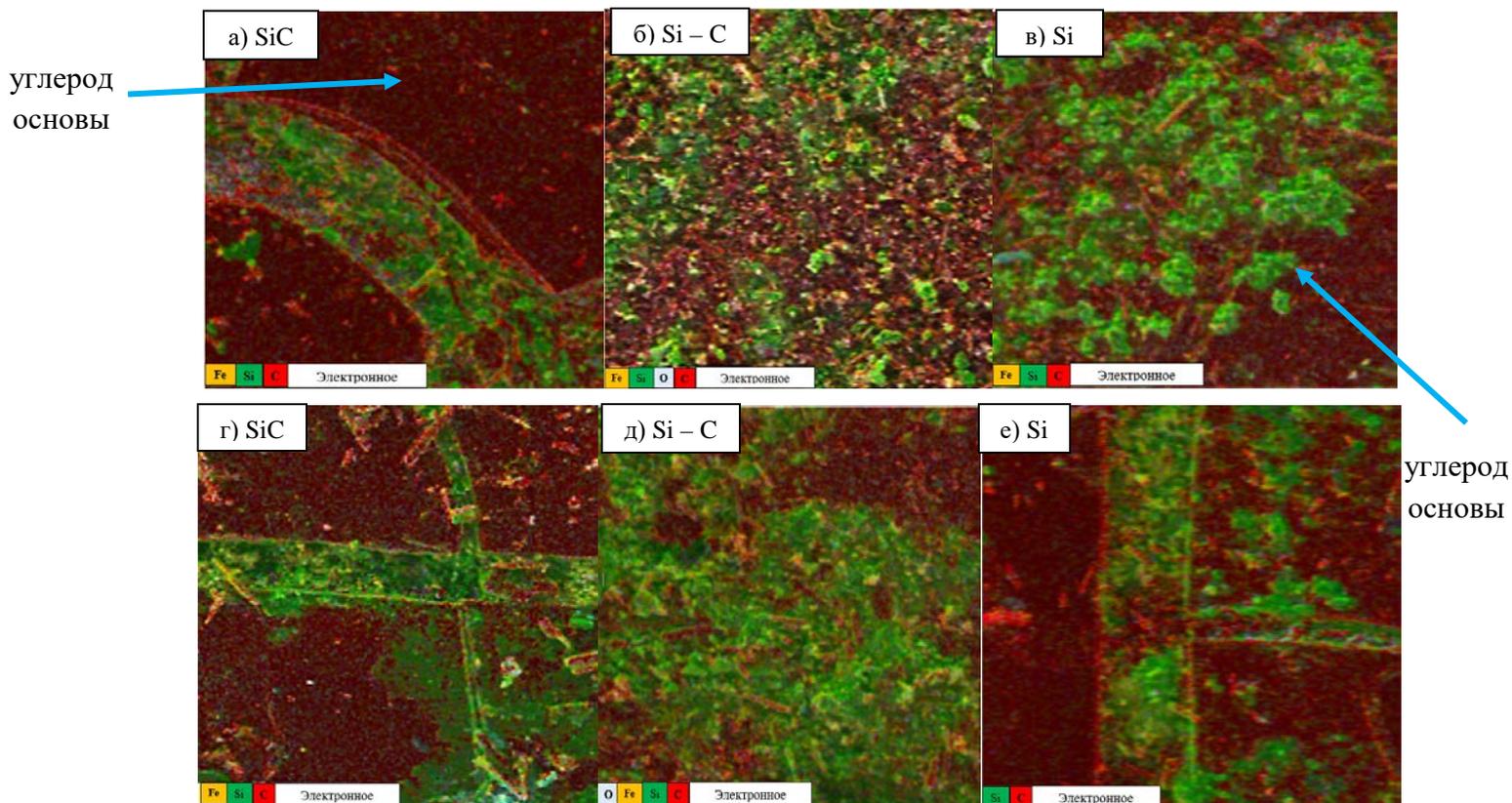


Рисунок 19 – Многослойные карты ЭДС поверхности барьерных слоев Si – C; SiC; Si при режиме (1) (а – в) и режиме (2) (г – е) и карта ЭДС поперечного среза (ж) при увеличении 1000

Из рисунков 17 – 19 становится очевидным, что только барьерный слой Si<sub>25</sub>BN имеет удовлетворительную микроструктуру. По данным РФА, фазовый состав барьерных слоев составов (Si<sub>25</sub>BN) – (Si) одинаков: C(A9a), β-SiC, BN, SiO<sub>2</sub>. Отличается только фазовое соотношение: в образце с барьерным слоем состава (Si<sub>25</sub>BN) преобладает β-SiC и наблюдаются следы SiO<sub>2</sub> (низкотемпературный кристаллобалит), вероятно появляющегося из-за окисления SiC остаточными газами в матрице пресс-формы; в то время как для образца с барьерным слоем состава (Si) количество SiO<sub>2</sub> увеличивается относительно β-SiC, в барьерных слоях составов (Si-C) и (SiC) SiO<sub>2</sub> является преобладающим и β-SiC содержится уже в малых долях и почти полностью переходит в SiO<sub>2</sub>. Данное явление может быть объяснено различной каталитической активностью чистых Si и SiC и их же с добавкой BN при температурах обработки 1420 и 1450 °C (при температурах 1100 – 1200 °C начинается активное окисление SiC, сопровождающееся переходом в SiO<sub>2</sub>) и дополнительной стабилизацией нитридом бора (барьерный слой состава (Si<sub>25</sub>BN)).

Также при режиме (2) вязкость кремния значительно ниже (0,453 мПа·с), чем при режиме (1) (0,573 мПа·с), а реакционная способность выше, несмотря на, казалось бы, незначительную разность температур.

Ниже для наглядности на рисунке 20 показана картина наложенных дифрактограмм образцов с барьерными слоями составов (Si25BN) – (Si) для (режима (2)).

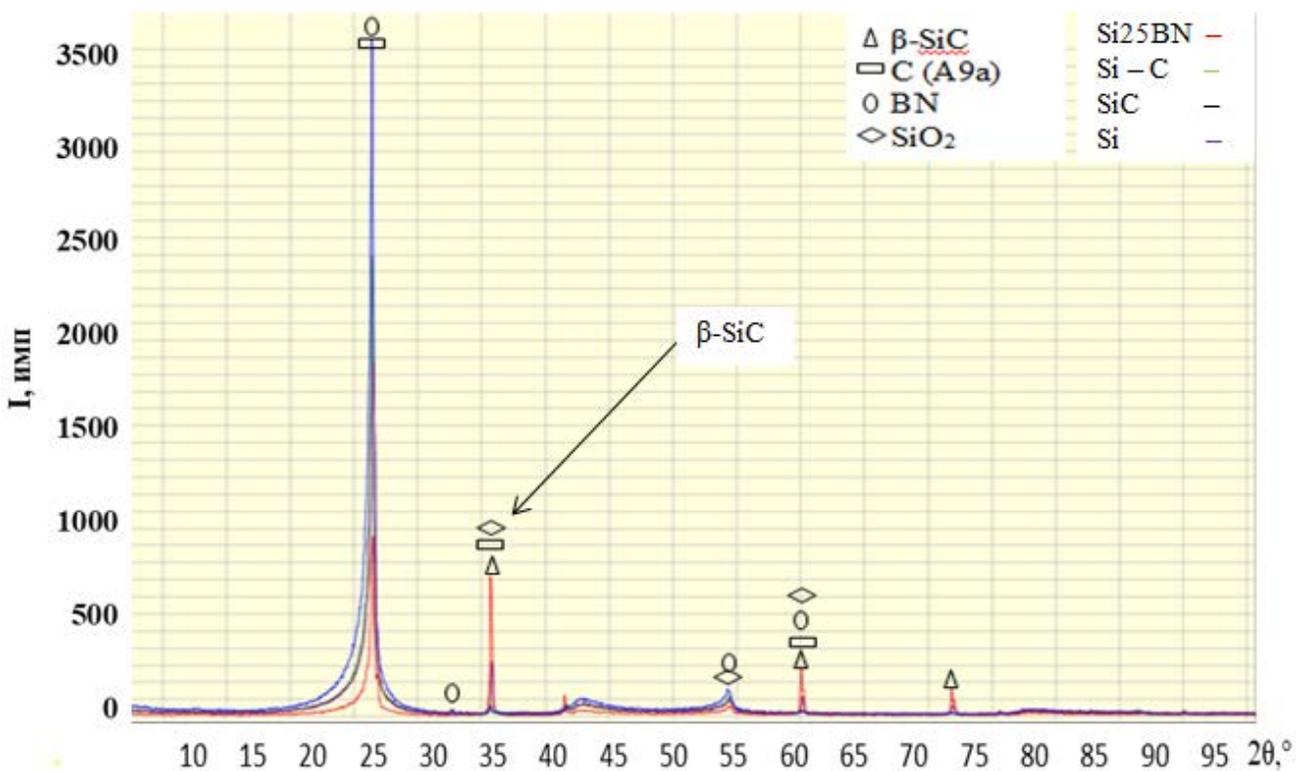


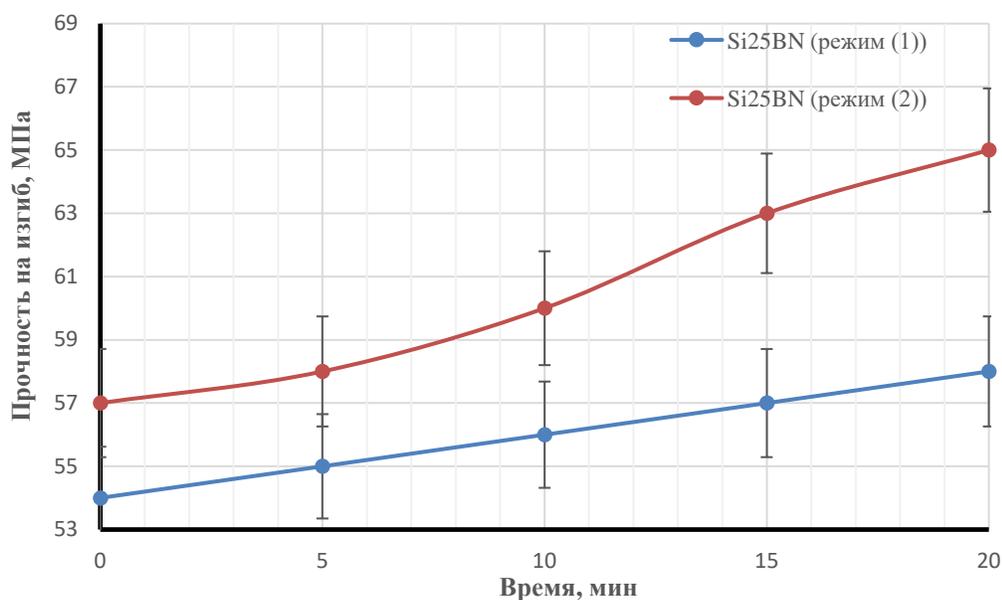
Рисунок 20 – Сравнительная картина наложенных дифрактограмм образцов с барьерными слоями составов (Si25BN) – (Si) (режим (2))

Как видно из дифрактограммы на рисунке 20, наиболее интенсивная линия  $\beta$ -SiC у барьерного слоя состава Si25BN. Образование реакционно-связанного карбида кремния на границе с подложкой позволит увеличить адгезию покрытия к основе. Данный факт наряду с целостностью микроструктуры позволил остановить выбор на барьерном слое состава Si25BN. Также в пользу Si25BN, полученному по режиму (2) свидетельствует оцененная программным методом пористость барьерного слоя и измеренная прочность углеродного материала с барьерным слоем на изгиб. На рисунке 21 а показано влияние времени выдержки при давлении 20 МПа на прочность на изгиб углеродного материала с барьерным слоем (Si25BN), полученным при режимах (1) и (2); на рисунке 21 б – на пористость после спекания (для барьерных слоёв (Si – C), SiC и Si, как показавших неудовлетворительную микроструктуру, прочность на изгиб и пористость не оценивали).

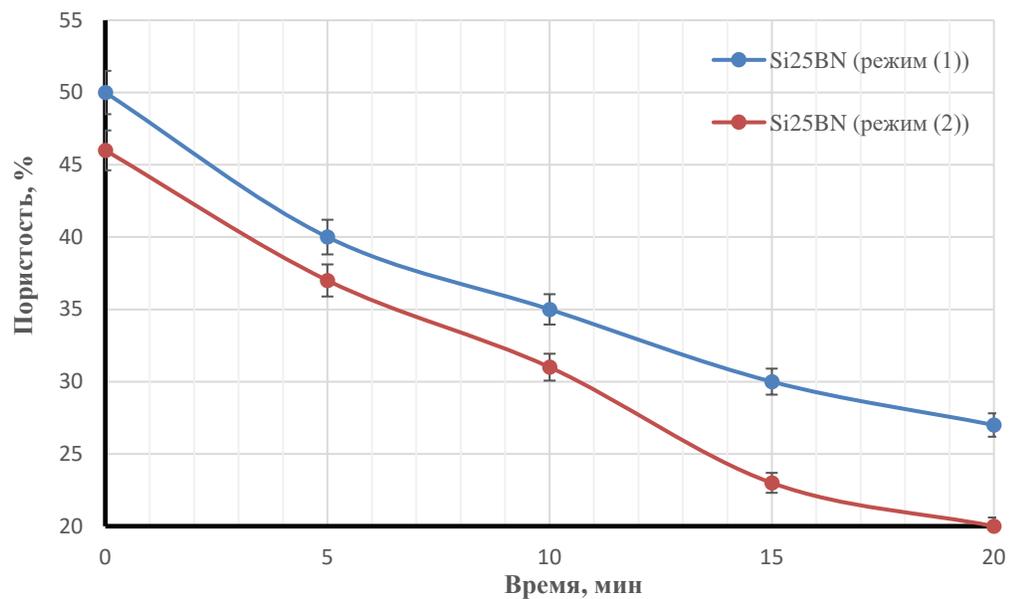
Несложно заметить, что при давлении 20 МПа только при времени выдержки более 15 минут удаётся получить заметное увеличение прочности на изгиб до 58 МПа по сравнению с

исходным УМ (54 МПа) и снижение пористости до 27 % для Si<sub>2</sub>5BN. При давлении ниже 20 МПа барьерный слой при режиме (1) полностью осыпается, а при давлении много больше 20 МПа (60 МПа) улучшения свойств (повышение прочности на изгиб и снижения пористости) достигнуть не удаётся (рисунок 22 а и б), подложка при давлении 60 МПа разрушается. При режиме (2) зависимости прочности на изгиб и пористости от времени выдержки носят аналогичный режиму (1) характер: при максимальном времени выдержки наблюдается наибольшая прочность на изгиб (65 МПа) и наименьшая пористость после спекания (20 %) для Si<sub>2</sub>5BN, показавшего целостную микроструктуру в отличие от других вариантов барьерных слоев и наибольшую долю карбида кремния (рисунок 20).

При толщине барьерного слоя менее 30 мкм прочность на изгиб не удаётся измерить, при толщине 100 – 150 мкм барьерный слой трескается – поэтому прочность на изгиб и пористость не измеряли; данные на рисунке 21 и последующих рисунках приведены для толщины барьерного слоя 30 – 70 мкм.

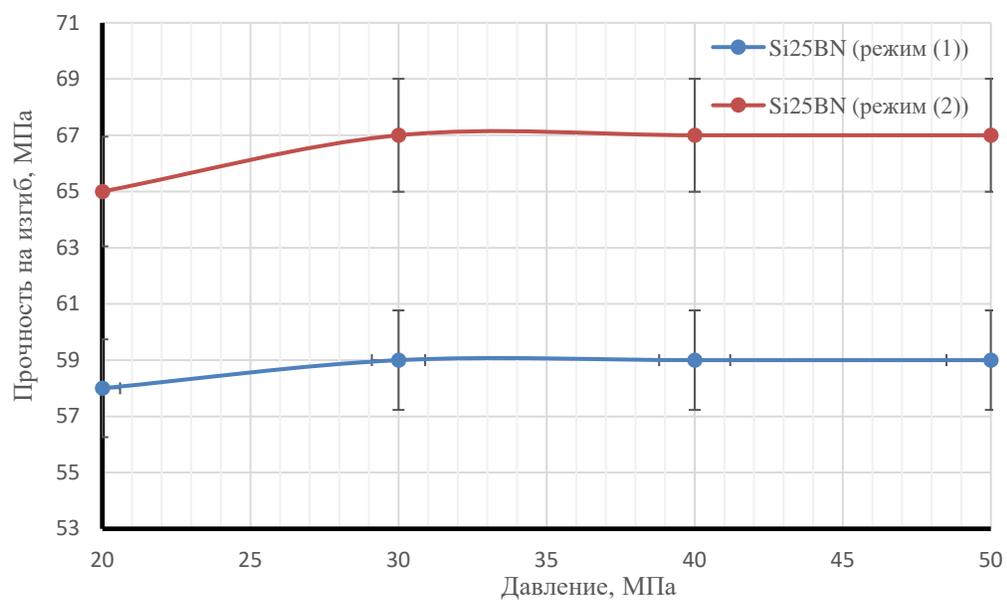


а)

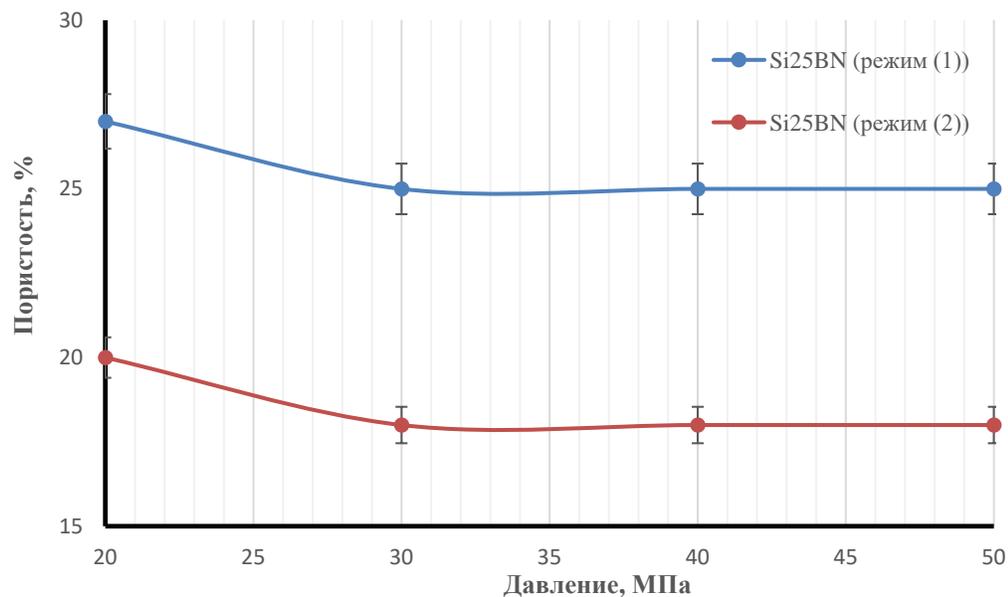


б)

Рисунок 21 – Зависимости от времени выдержки прочности на изгиб (а) и пористости после спекания (б) углеродного материала с барьерным слоем (Si25BN), полученным при режимах (1) и (2)



а)

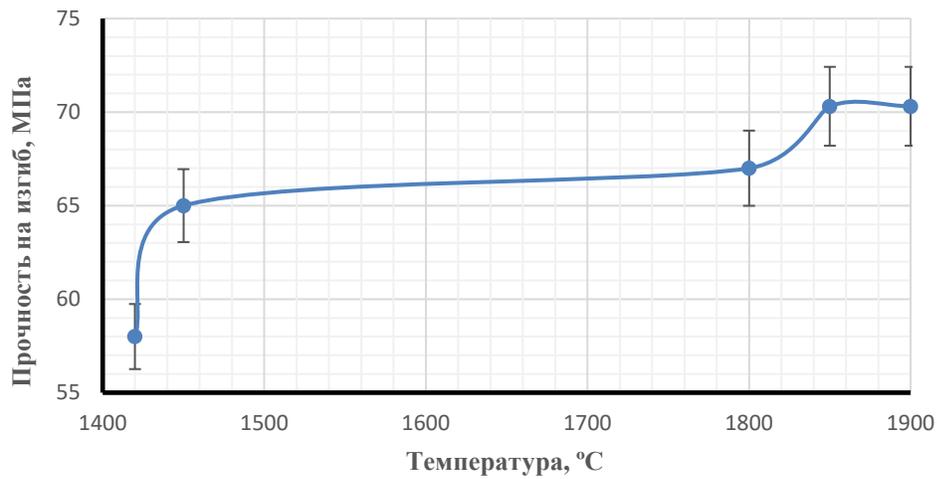


б)

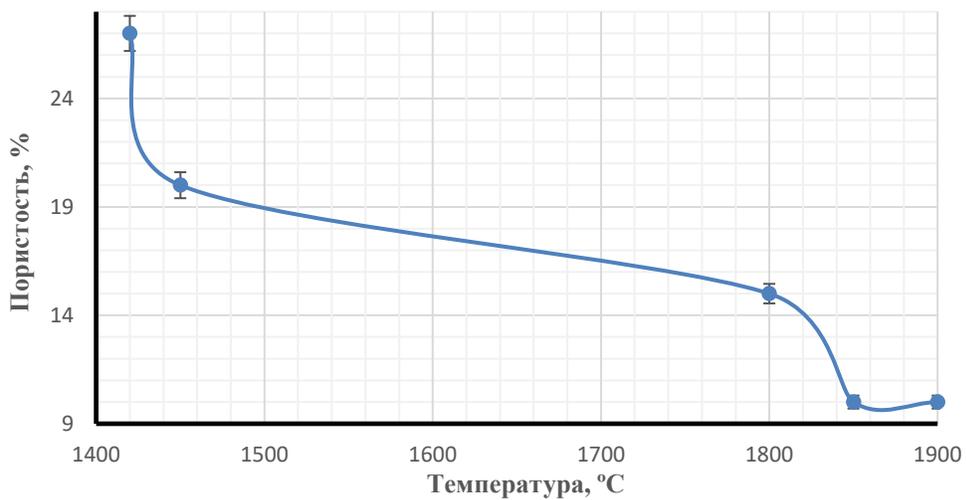
Рисунок 22 – Зависимости от давления прочности на изгиб (а) и пористости после спекания (б) углеродного материала с барьерным слоем (Si25BN), полученным при режимах (1) и (2)

Из рисунка 22 а и б становится очевидным, что дальнейшее повышение давления выше 20 МПа не даёт существенного улучшения свойств: повышения прочности на изгиб и снижения пористости.

Далее лучший по результатам анализа данных по режимам (1) и (2) барьерный слой Si25BN также был термообработан при температурах 1800 °С и 1850, 1900 °С (режим (3)) с целью дальнейшего повышения прочности на изгиб и снижения пористости под давлением 20 МПа и времени выдержки 20 минут. На рисунке 23 а показана зависимость прочности на изгиб углеродного материала с барьерным слоем Si25BN от температуры, а на рисунке 23 б – зависимость пористости.



а)



б)

Рисунок 23 – Зависимости прочности на изгиб (а) и пористости после спекания (б) углеродного материала с барьерным слоем (Si25BN) от температуры

После увеличения температуры до 1850 – 1900 °C удалось повысить прочность на изгиб до 70 МПа и снизить пористость до 10 %.

При малом давлении и времени выдержки не удаётся получить хорошо сцепленный с основой барьерный слой из-за недостаточного времени взаимодействия материала барьерного слоя с подложкой, также уровень прилагаемых температур для режимов (1) и (2) недостаточно высок, хотя при режиме (2) уже впервые удаётся получить целостную структуру, но адгезия невысока. Избыточное давление не позволяет получить качественный барьерный слой: весь кремний уходит внутрь пористой заготовки, дальнейшее повышение давления приводит к разрушению подложки. Оптимальным является режим (3) давление около 20 МПа, выдержка 20

минут при температурах 1450 и 1850 °С – при этой температуре спекание уже протекает с участием жидкой фазы [127].

В таблице 8 приведены основные результаты поиска оптимальной толщины барьерного слоя.

Таблица 8 – Поиск оптимальной толщины барьерного слоя

Температурный режим	Состояние поверхности	Качественная оценка адгезии
Первая серия (толщина подслоя 100 – 150 мкм)		
(3)	целостное покрытие с локальными трещинами	высокая
(2)	фрагментарное покрытие, локальные трещины	покрытие легко отслаивается
(1)	фрагментарное покрытие, магистральные и локальные трещины	покрытие осыпается
Вторая серия (толщина подслоя 30 – 70 мкм)		
(3)	целостное покрытие, трещин не обнаружено	высокая
(2)	целостное покрытие	локальные отслоения
(1)	фрагментарное покрытие, магистральные и локальные трещины	покрытие частично осыпается
Третья серия (толщина подслоя менее 20 мкм)		
Фрагментарное покрытие. Измерить прочность не удалось.		

По результатам поиска оптимальной толщины барьерного слоя выяснено, что оптимальной является толщина барьерного слоя 30 – 70 мкм, в данном случае не наблюдалось значительных отслоений и растрескивания нанесенных покрытий, что согласуется с результатами в [114].

При толщине барьерного слоя менее 30 мкм в процессе горячего прессования образовавшейся жидкой фазы недостаточно для заполнения капилляров подложки, что снижает прочность сцепления барьерного слоя и покрытия. При толщине барьерного слоя больше 70 мкм

возникают внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию. Исходя из сказанного выше в дальнейшем будут рассматриваться полученные в одном технологическом цикле покрытия  $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$ , нанесенные поверх Si25BN по (режиму (3)). Кроме того, выбор режима (3), имеющего относительно режима (2) дополнительный подъем температуры до 1850 – 1900 °С с выдержкой при данной температуре, объясняется тем, что при температуре приблизительно 1850 °С дисилицид молибдена находится в предплавленном состоянии и может образовывать в покрытии жидкую фазу, способствующую лучшему спеканию.

Ниже рассмотрены нанесенные поверх барьерного слоя Si25BN по (режиму (3)) покрытия системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ , содержащие 20 масс. % SiC и остальное –  $ZrB_2$  и  $MoSi_2$  в различном соотношении, где  $MoSi_2/ZrB_2 = X$ :

(X = 1,00) (ZSM40);

(X = 0,78) (ZSM35);

(X = 0,60) (ZSM30);

(X = 0,45) (ZSM25);

(X = 0,33) (ZSM20);

(X = 0,14) (ZSM10);

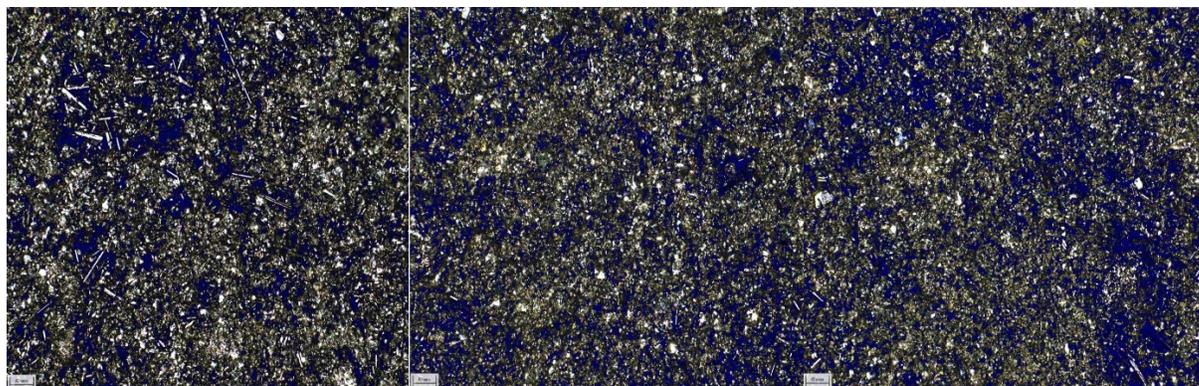
(X = 0,00) (ZS20).

В таблице 9 показаны результаты полуколичественного анализа полученных покрытий ZSM. По данным РФА фазовый состав покрытий ZSM40 – ZS20 идентичен: основными фазами являются h- $ZrB_2$ , h-BN,  $\beta$ -SiC. При этом в ZSM25 доля жаростойких фаз h- $ZrB_2$  и  $\beta$ -SiC наибольшая, а содержание оксидной фазы минимально и находится ниже предела обнаружения, низший силицид молибдена отсутствует.

Таблица 9 – Объемная доля фаз в покрытиях ZSM25 – ZSM35, полученных по режиму (3)

Состав покрытия	Объемная доля фазы, %				
	h-BN	h- $ZrB_2$	t- $MoSi_2$	$\beta$ -SiC	SiC (II)
ZSM40	28,8	24,2	24,2	22,8	–
ZSM35	30,1	29,7	15,8	24,4	–
ZSM30	13,2	37,1	18,2	31,5	–
ZSM25	11,0	49,1	6,2	31,8	1,9
ZSM20	24,8	55,1	11,5	8,6	–
ZSM10	21,0	66,5	3,8	7,7	1,0
ZS20	–	68,8	1,4	29,8	–

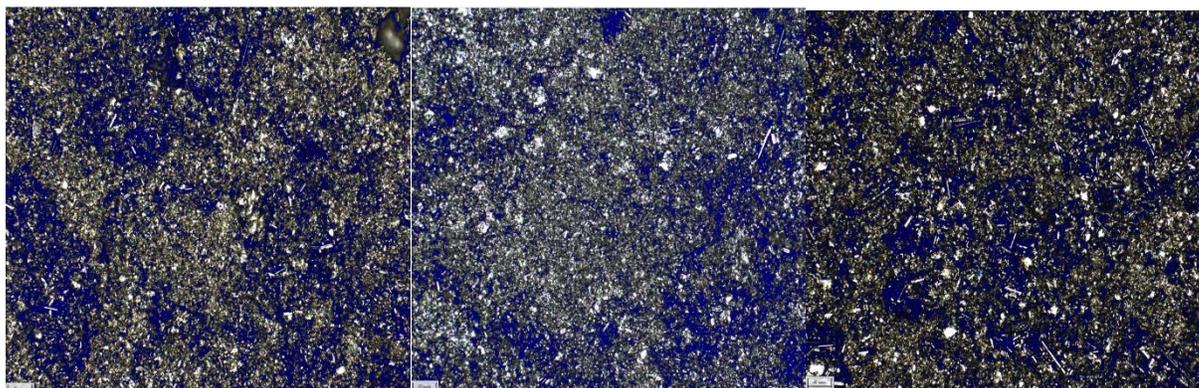
Также рассмотренные образцы после отжига были изучены под оптическим микроскопом Carl Zeiss и по соответствующим фотографиям микроструктуры с помощью встроенного программного обеспечения была программным методом определена пористость на области размером  $684 \cdot 571$  мкм ( $390564$  мкм<sup>2</sup>) (рисунок 24) (синему цвету соответствует область пор).



а) ZSM40;

б) ZSM35;

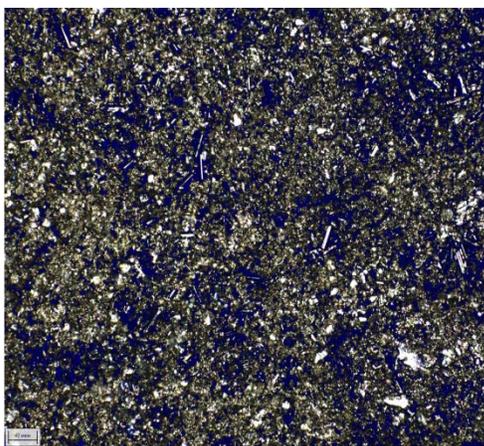
в) ZSM30



г) ZSM25;

д) ZSM20;

е) ZSM10



ж) ZS20

Рисунок 24 – Микроструктура образцов с покрытиями ZSM40 – ZS20 (режим (3)) с выделенными синим цветом областями пор при увеличении 200

Установлено, что при различном соотношении  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$  в покрытиях ZSM40 – ZS20, полученных в идентичных условиях, значения пористости значительно отличаются (таблица 10).

Таблица 10 – Определенная программным методом по фотографиям с оптического микроскопа пористость в покрытиях ZSM40 – ZS20, полученных по режиму (3)

Покрытие/состав	Пористость, %
ZSM40	10,43
ZSM35	14,42
ZSM30	18,89
ZSM25	22,70
ZSM20	19,90
ZSM10	15,73
ZS20	13,84

Зависимость пористости полученных по режиму (3) покрытий от соотношения  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$  в покрытии носит экстремальный характер (рисунок 25) с максимумом пористости 22,70 % для состава ZSM25 и минимумом пористости 10,43 % для состава ZSM40, содержащего наибольшую долю дисилицида молибдена (40 масс. %).

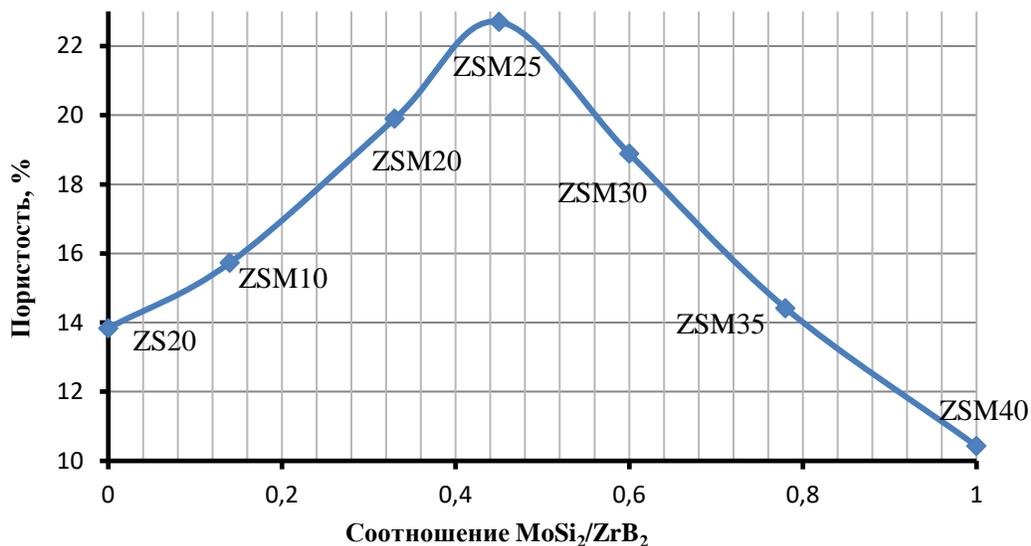


Рисунок 25 – Зависимость пористости образцов с покрытиями, полученными по режиму (3), от соотношения  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$

Соответствующая типичная микроструктура покрытий, полученных по режиму (3), показана на примере ZSM25 на рисунке 26.

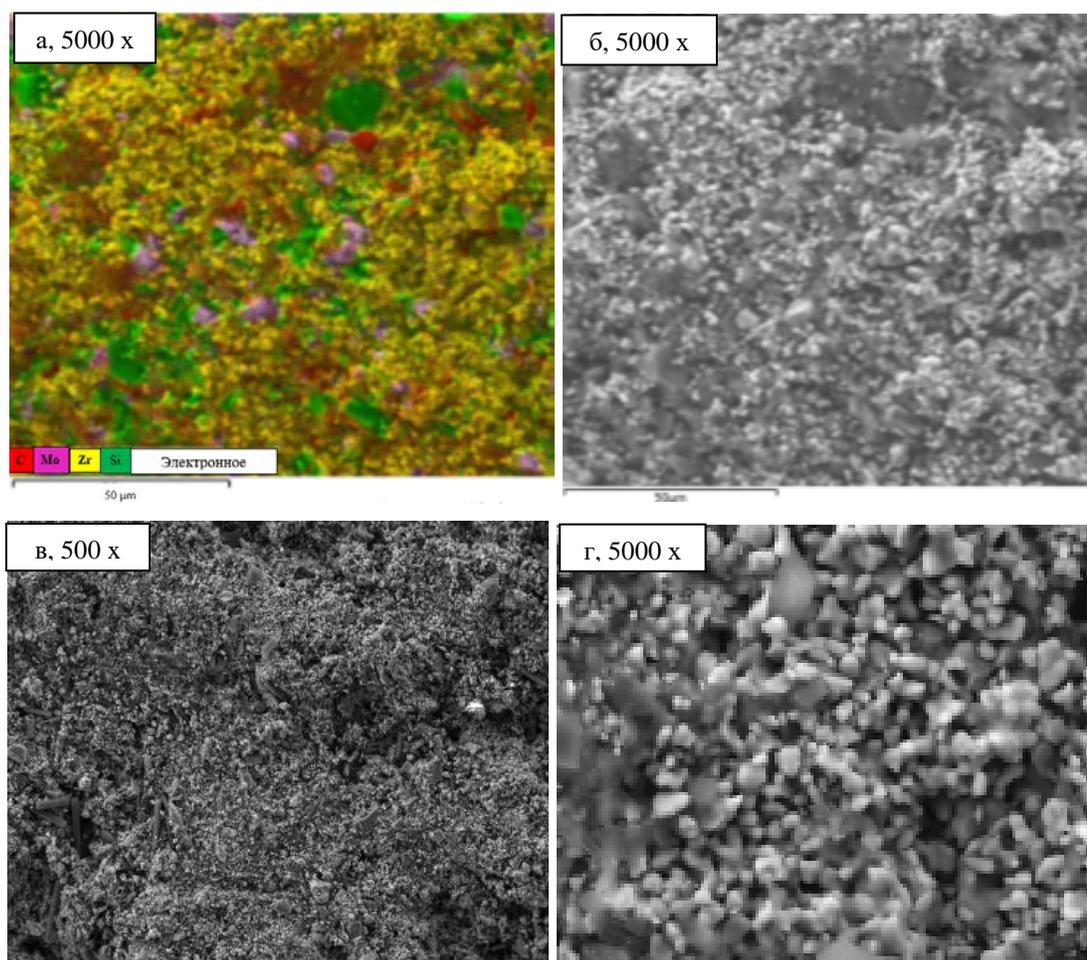


Рисунок 26 – Многослойная карта ЭДС (а) и фотографии СЭМ структуры (б – г) углеродного материала с покрытием ZSM25 (режим (3))

Покрытие ZSM25 представляет собой соседствующие области крупных оплавленных и преимущественно мелких твёрдых частиц с многочисленными порами (рисунок 25 в), на поверхности преобладает цирконий (желтый цвет), пронизанный кремнием (зелёный цвет) и локально молибденом (фиолетовый цвет) (рисунок 25 а).

Так как покрытия, полученные по (режиму (3)) имеют крупные поры, через которые может проникать кислород в процессе его работы, для повышения плотности и адгезии покрытий было проведено их силицирование кусковым полупроводниковым монокристаллическим кремнием в электровакуумной печи (ЭВП) по стандартному режиму.

В таблице 11 показано изменение массы (привес) после силицирования и плотность просилицированных образцов с покрытиями, в таблице 13 показан химический состав.

Видно, что с увеличением содержания в покрытии дисилицида молибдена происходит увеличение плотности покрытия (снижение пористости – таблица 10), что повышает его непроницаемость и ухудшается его фильтруемость расплавом кремния в процессе пропитки и плотность после силицирования (таблица 11).

Т.е. при слишком большой доле  $\text{MoSi}_2$  (40 масс. %) в покрытии снижается доля карбида кремния в материале (таблица 12), который в свою очередь влияет на физико-механические свойства материала с покрытием.

Таблица 11 – Относительное увеличение массы и плотность просилицированных образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS20

Состав	Масса до силицирования, г	Масса после силицирования, г	$\Delta m$ , %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
ZSM40	20,3	24,4	20,2	1,27
ZSM35	19,4	28,2	27,2	1,54
ZSM30	20,3	29,7	46,3	1,55
ZSM25	23,3	35,1	50,6	1,60
ZSM20	25,0	36,6	46,4	1,55
ZSM10	25,2	36,4	45,6	1,54
ZS20	24,7	36,5	47,8	1,57

Таблица 12 – Определённый гравиметрическим методом химический состав просилицированных образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS20

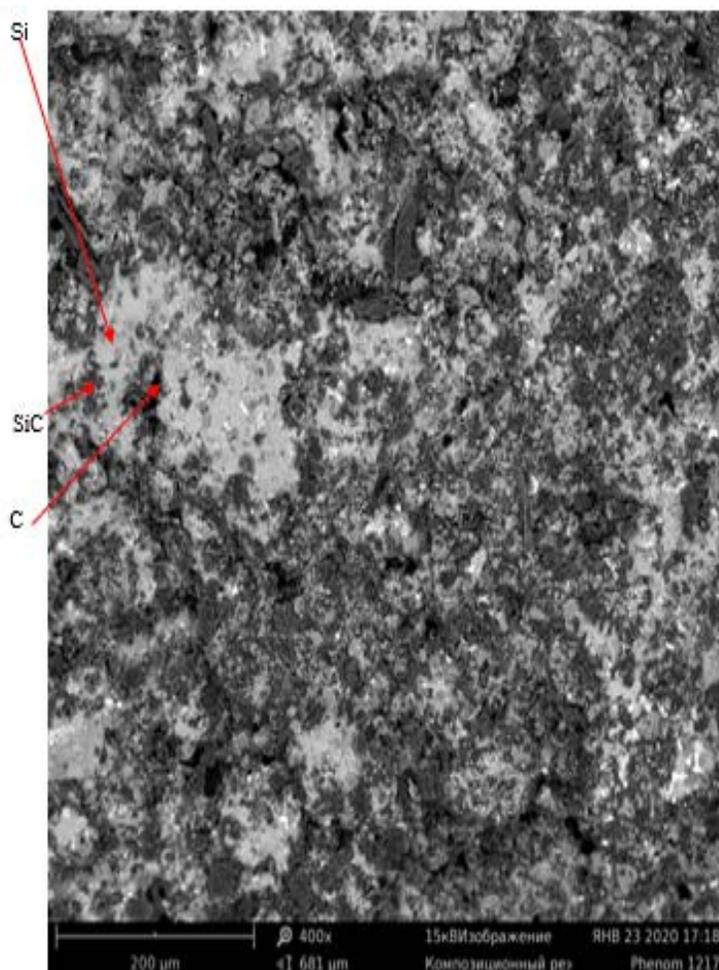
Образец	Содержание, массовых долей, %			
	C	Si	SiO <sub>2</sub>	SiC
УМ + ZSM40	83,84	3,72	1,10	11,34
УМ + ZSM35	62,02	12,11	0,94	24,93
УМ + ZSM30	63,87	9,91	0,72	25,50
УМ + ZSM25	60,74	11,57	0,33	27,36
УМ + ZSM20	62,67	11,51	0,63	25,19
УМ + ZSM10	63,97	11,16	0,36	24,51
УМ + ZS20	64,26	9,47	0,63	25,64

В таблице 13 представлены результаты полуколичественного анализа на примере покрытий ZSM35, ZSM30 и ZSM25 и типичная микроструктура этих покрытий (рисунок 26). После силицирования основными фазами уже являются  $\beta$ -SiC, Si, также присутствуют основные фазы, найденные в покрытии после термообработки: h-ZrB<sub>2</sub>, h-MoSi<sub>2</sub>, следы h-BN.

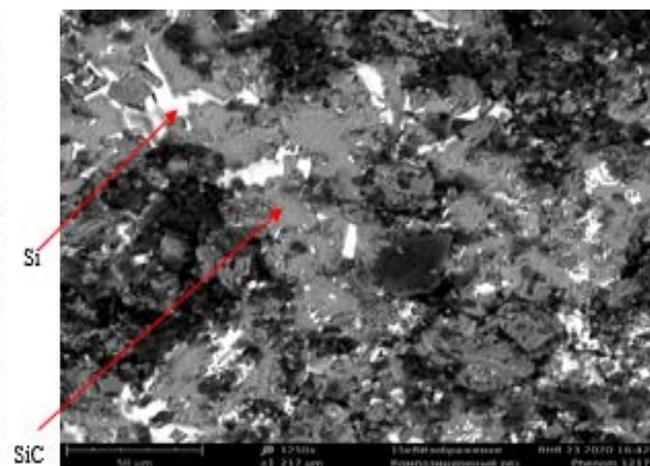
Таблица 13 – Объемная доля фаз в просилицированных образцах с покрытиями составов ZSM25 – ZSM35

Состав покрытия	Объемная доля фазы, %				
	h-BN	h-ZrB <sub>2</sub>	t-MoSi <sub>2</sub>	$\beta$ -SiC	Si
ZSM25	–	7,9	4,8	31,9	55,4
ZSM30	0,9	8,0	2,0	37,5	52,5
ZSM35	1,0	7,3	2,3	38,9	50,5

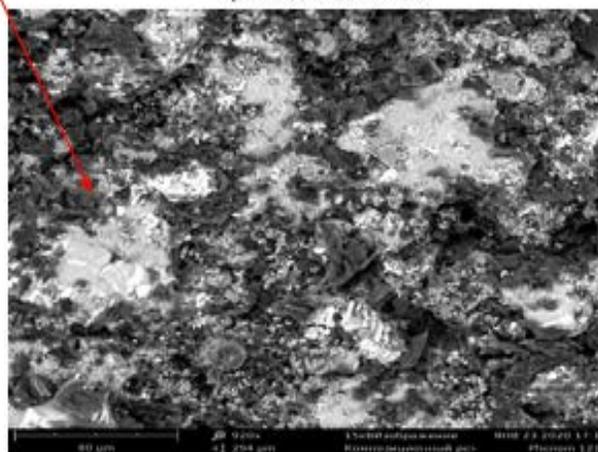
По данным СЭМ (рисунок 27) все покрытия имеют идентичную микроструктуру: белые светлые области Si, серые SiC и темные углерод основы, для всех покрытий в составе обнаружены C, Si (преобладает на поверхности, имеются наплывы), в малых долях Zr, Mo.



а) ZSM25, 400 х



б) ZSM30, 1250 х



в) ZSM35, 920 х

Рисунок 27 – СЭМ структура изготовленных по режиму (3) и просилицированных покрытий ZSM при различных увеличениях

Выводы: на основе проведенной отработки температурного режима выяснено, что оптимальным является режим (3), оптимальным является барьерный слой Si25BN (Si – 25 масс. % BN) толщиной 30 – 70 мкм, нанесение которого повышает прочность на изгиб исходного углеродного материала на 30 % от 54 до 70 МПа.

Так как все покрытия имеют поры, через которые может проникать кислород в процессе работы покрытия, их необходимо просилицировать жидкофазным методом.

Как было выяснено в главе 4 при отработке технологии нанесения покрытий, соотношение  $MoSi_2/ZrB_2$  в покрытии существенно влияет на пористость покрытий и, как следствие, пропитываемость покрытий расплавом кремния и долю его карбида в материале, содержание которого должно значительно влиять на физико-механические свойства материала.

## 5.1 Исследование физико-механических свойств образцов с покрытиями системы $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$

### 5.1.1 Определение прочности образцов с покрытиями на изгиб

Прочность на изгиб исследовали на образцах УМ с покрытиями, полученными после горячего прессования по режиму (3) и силицирования.

Установлено, что зависимость прочности на трёхточечный изгиб от соотношения диборида циркония и дисилицида молибдена в покрытии ( $MoSi_2/ZrB_2$ ) носит экстремальный характер (рисунок 28): минимум прочности для состава ZSM40 (95 МПа) (соотношение  $MoSi_2/ZrB_2 = 1$ ) и максимум для ZSM25 (182 МПа) (соотношение  $MoSi_2/ZrB_2 = 0,45$ ).

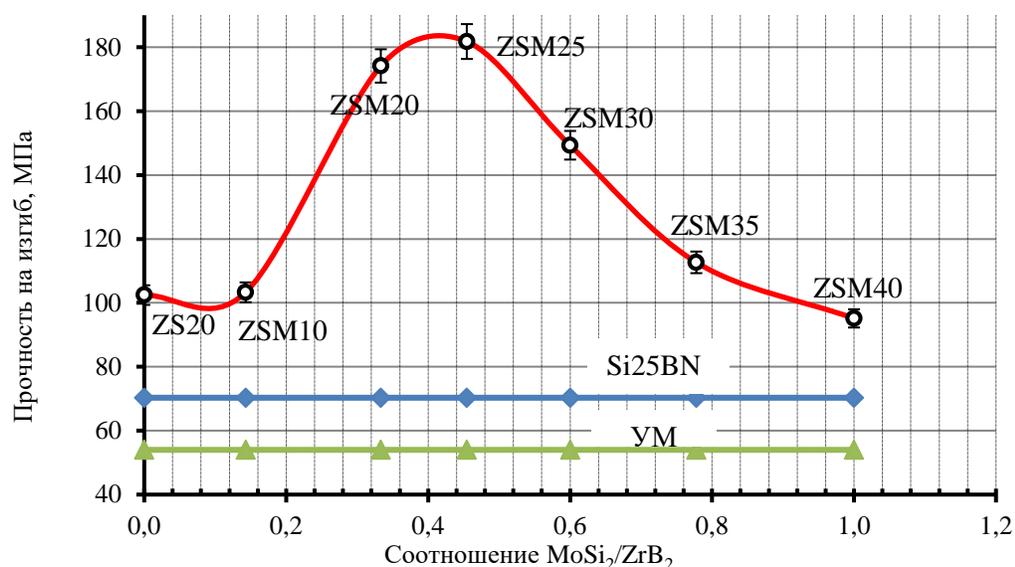


Рисунок 28 – Зависимость изменения прочности на трёхточечный изгиб от соотношения  $MoSi_2/ZrB_2$

Достижение наибольшей прочности для состава ZSM25, обладающего наибольшей пористостью (таблица 10) после спекания, можно объяснить большей скоростью диффузии кремния в подложке и, как следствие, большей долей карбида (таблица 12) в УМ.

Таким образом выяснено, что существует оптимальное содержание  $\text{MoSi}_2$ , при котором УМ с покрытием имеет относительно высокий показатель прочности и при этом имеет достаточный запас пластичности.

Установлено, что после нанесения покрытий и силицирования прочность УМ с покрытиями на изгиб возросла приблизительно в 2 раза для ZSM40 и приблизительно в 3,5 раза для ZSM25.

### 5.1.2 Определение твёрдости образцов с покрытиями

Твёрдость образцов с покрытиями определяли по методу Роквелла, подбирая нагрузку, при которой материал не разрушается, и проводили не менее 10 измерений при этой нагрузке по соответствующей шкале Роквелла. По результатам подбора шкал выяснено, что исходная подложка углеродного материала (УМ) имеет очень низкие значения твёрдости и рассыпается как под воздействием пирамиды (шкала HRC), так и под воздействием стального шарика для шкал D, E, F, G, H. В таблице 14 приведены показатели твёрдости образцов, измеренные по шкале F.

Таблица 14 – Твёрдость образцов углеродного материала с покрытиями

HRF, стальной шарик 1/16", нагрузка 60 кг	
Материал	Значение твердости
ZSM40	– (материал рассыпается)
ZSM35	24,8
ZSM30	23,0
ZSM25	35,3
ZSM20	38,3
ZSM10	28,9
ZS20	30,0

Как можно видеть из таблицы, ZSM40 не выдерживает нагрузки и рассыпается, – измерить твёрдость не удалось. Для ZSM25 и ZSM20 значения твёрдости наибольшие – 35,3 (соотношение  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 0,45$ ) и 38,3 (соотношение  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 0,33$ ) соответственно (рисунок 29), та же

тенденция наблюдается и для значения прочности на изгиб – наиболее близкие и высокие показатели имеют ZSM25 и ZSM20.

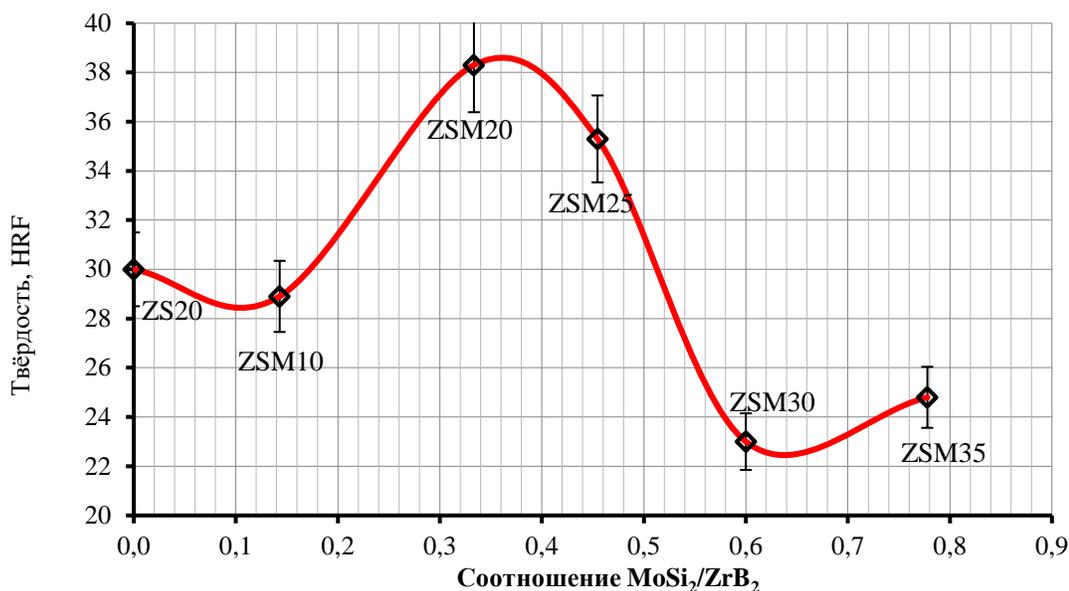


Рисунок 29 – Зависимость твердости просилицированных УМ с покрытиями от соотношения  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$  (шкала HRF)

Для значений твердости аналогично значениям прочности на изгиб наблюдается тенденция к росту при увеличении доли диборида циркония от 40 (ZSM40) до 60 масс. % и увеличении доли карбида в материале, придающего прочность и жесткость материалу и принимающему на себя нагрузку при вдавливании.

### 5.1.3 Определение ударной вязкости образцов с покрытиями

Определение ударной вязкости образцов с покрытиями проводили на образцах с поперечным сечением  $10 \cdot 10$  мм и длиной 55 мм с V-образным надрезом перпендикулярно слоям углеродного материала с целью определения запаса пластичности материала. В таблице 16 и на рисунке 42 представлены полученные значения.

Как видно из рисунка 30, при увеличении содержания  $\text{ZrB}_2$  в покрытиях наблюдается монотонное снижение ударной вязкости с минимумом для состава ZS20. Максимальным значением ударной вязкости обладает ZSM40 ( $5,9 \text{ Дж/см}^2$ ), так как после силицирования в подложке образуется меньше карбида кремния (таблица 12) по сравнению с другими составами.

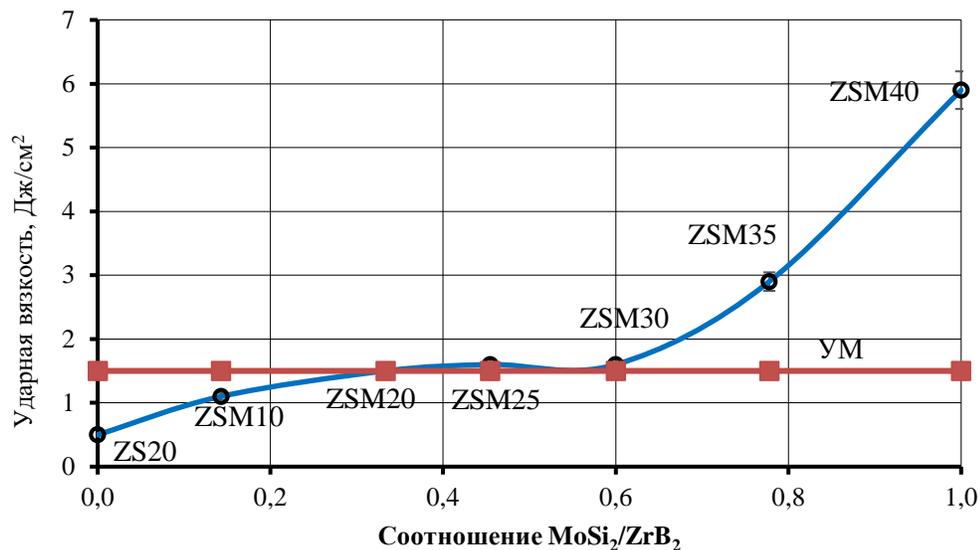


Рисунок 30 – Зависимость ударной вязкости просилицированных УМ с покрытиями от соотношения MoSi<sub>2</sub>/ZrB<sub>2</sub>

Стоит заметить, что близкими к значениям ударной вязкости исходного углеродного материала (1,5 Дж/см<sup>2</sup>) обладают составы ZSM25 и ZSM20 (1,6 и 1,5 Дж/см<sup>2</sup>), которые имеют одни из наилучших показателей прочности на изгиб.

Начиная с ZSM10, содержащего 10 масс. % пластичного дисилицида молибдена, и особенно состава ZS20, не содержащего дисилицида молибдена материал разрушается хрупко.

По результатам исследования зависимости прочности на изгиб, твёрдости и ударной вязкости от соотношения MoSi<sub>2</sub>/ZrB<sub>2</sub> в покрытии выяснено, что наиболее высокие показатели по прочности на изгиб и твердости имеют составы с 25 масс.% MoSi<sub>2</sub> – ZSM25 ((соотношение MoSi<sub>2</sub>/ZrB<sub>2</sub> = 0,45) (182 МПа, 35,3 HRF) и 20 масс.% MoSi<sub>2</sub> – ZSM20 (соотношение MoSi<sub>2</sub>/ZrB<sub>2</sub> = 0,33) (174 МПа, 38,3 HRF) при показателях ударной вязкости, близких к УМ.

## 5.2. Исследование теплофизических свойств образцов с покрытиями системы ZrB<sub>2</sub> – MoSi<sub>2</sub> – SiC

### 5.2.1 Определение температуропроводности образцов с покрытиями

Определение температуропроводности [мм<sup>2</sup>/с] образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS20 и исходной подложки осуществляли в поперечном относительно укладки слоёв направлении на квадратных пластинах размером 12,7·12,7 мм толщиной 1,5 – 1,6 мм в интервале 25 – 300 °С. В таблице 15 приведены соответствующие значения.

Таблица 15 – Температуропроводность образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS20 и исходного УМ в интервале 25 – 300 °С

Температура, °С	Состав/материал							
	ZSM40	ZSM35	ZSM30	ZSM25	ZSM20	ZSM10	ZS20	УМ
25	10,495	13,279	13,993	17,115	13,316	12,825	14,215	9,895
50	9,673	12,418	13,138	16,236	12,461	12,071	13,382	9,173
100	8,627	11,076	11,688	14,558	11,146	10,828	11,877	8,127
150	7,758	10,045	10,535	13,178	10,085	9,825	10,642	7,258
200	7,003	9,205	9,611	11,999	9,231	9,004	9,697	6,530
250	6,439	8,501	8,887	11,078	8,525	8,339	8,899	5,939
300	6,177	7,956	8,295	10,296	7,963	7,798	8,239	5,577

Как видно из идентичных для всех образцов графиков (рисунок 31), убывающая в интервале от 25 до 300 °С зависимость температуропроводности от температуры удовлетворительно описывается полиномом второй степени ( $R^2 = 0,9995$ , для полинома шестой степени  $R^2 = 1$ ). Также видно, что с увеличением доли карбидной фазы растёт значение температуропроводности от состава ZSM40 (наименьшая доля карбида) до состава ZSM25 (наибольшая доля карбида), проходя через максимум в точке ZSM25 ( $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 0,45$ ) (рисунок 32) и плавно снижаясь с увеличением доли  $\text{MoSi}_2$  в покрытии и уменьшением доли  $\text{SiC}$  в материале.

Карбидная фаза вносит наибольший вклад в температуропроводность и теплопроводность образцов, повышая значения при 25 °С более чем на две трети (71,4 % для ZSM25) по сравнению с исходным композитом. С ростом температуры до 300 °С эта разница для всех образцов незначительно нивелируется.

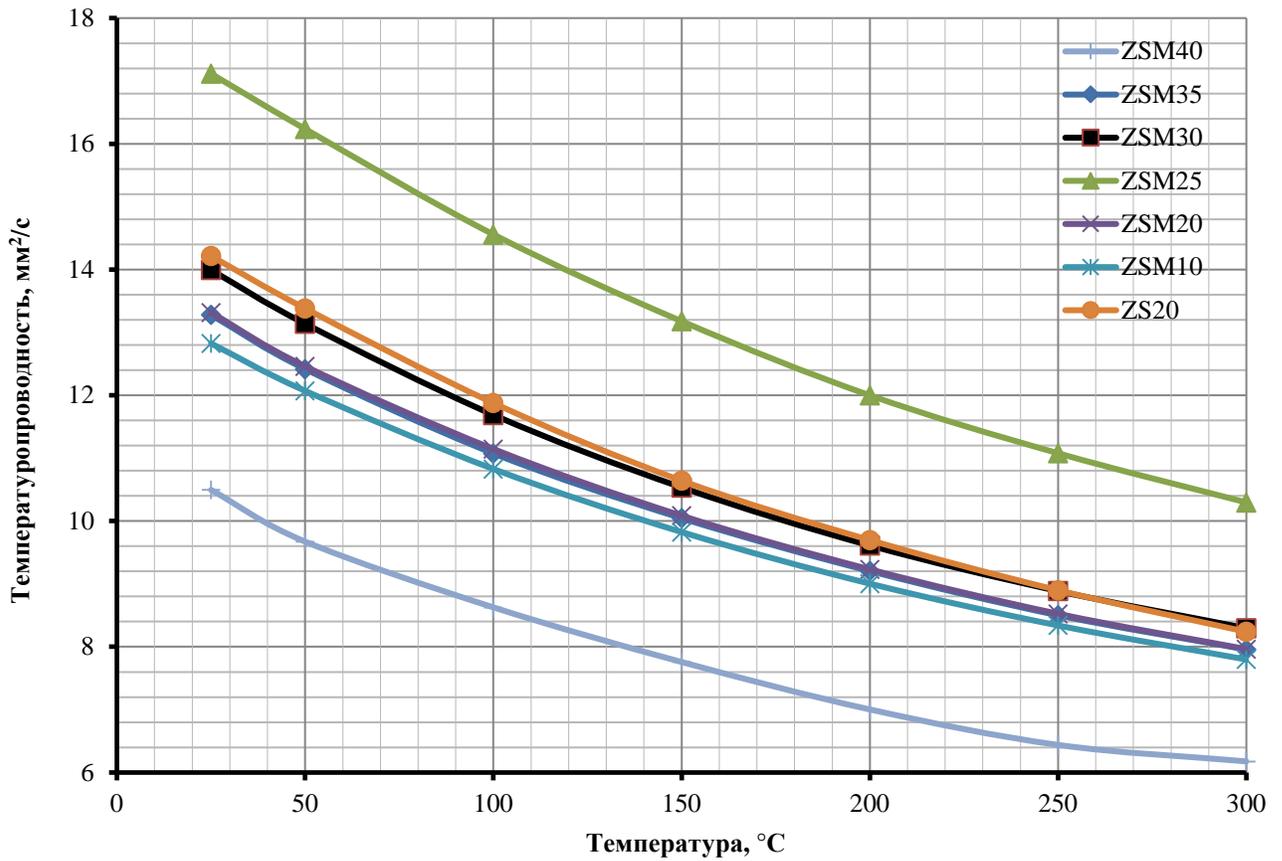


Рисунок 31 – Зависимость температуропроводности просилицированных УМ с покрытиями составов ZSM40 – ZS20 от температуры в интервале 25 – 300 °С

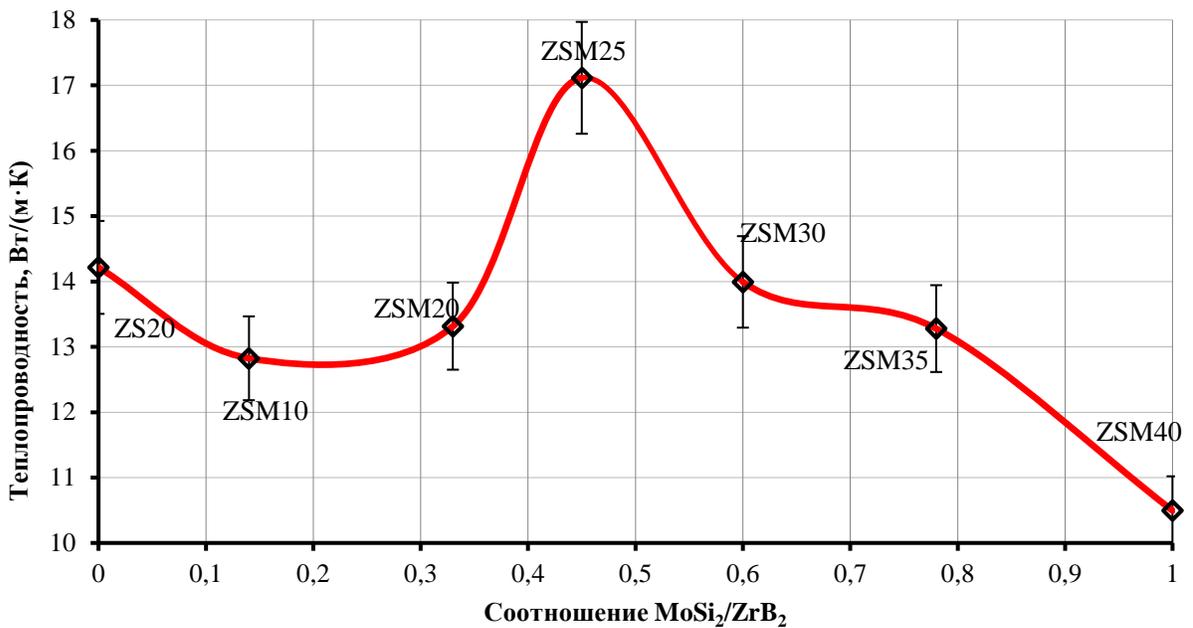


Рисунок 32 – Зависимость температуропроводности просилицированных УМ с покрытиями составов ZSM40 – ZS20 от соотношения MoSi<sub>2</sub>/ZrB<sub>2</sub> при 25 °С

## 5.2.2 Определение теплопроводности образцов с покрытиями

Определение теплопроводности образцов с покрытиями проводили двумя методами: косвенным по найденным ранее значениям температуропроводности, домножая эти значения на удельные теплоёмкости при постоянном давлении и плотность образца, и прямым оценочным стационарным методом.

Для косвенного определения использовали, учитывая ранее найденный химический состав (п. 4.2., таблица 12), массовые доли C, SiC, SiO<sub>2</sub> и Si, домножая их на табличные значения теплоёмкостей соответствующих фаз для каждой температуры в интервале 25 – 300 °С и складывая по правилу аддитивности по формуле:

$$C_{p\text{мат}} = C_{p\text{C}} \cdot m_{\text{C}} + C_{p\text{SiC}} \cdot m_{\text{SiC}} + C_{p\text{SiO}_2} \cdot m_{\text{SiO}_2} + C_{p\text{Si}} \cdot m_{\text{Si}}, \quad (15)$$

где  $C_{p\text{мат}}$  – удельная теплоёмкость материала, Дж/(кг·К);

$C_{p\text{C}}$ ,  $C_{p\text{SiC}}$ ,  $C_{p\text{SiO}_2}$  и  $C_{p\text{Si}}$  – удельные теплоёмкости C, SiC, SiO<sub>2</sub> и Si, Дж/(кг·К);

$m_{\text{C}}$ ,  $m_{\text{SiC}}$ ,  $m_{\text{SiO}_2}$  и  $m_{\text{Si}}$  – определённые по результатам химического гравиметрического анализа массовые доли фаз C, SiC, SiO<sub>2</sub> и Si.

В таблице 16 показаны найденные таким способом значения теплопроводности [Вт/(м·К)] образцов.

Таблица 16 – Теплопроводность образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS в интервале 25 – 300 °С

Температура, °С	Состав/материал						
	ZSM40	ZSM35	ZSM30	ZSM25	ZSM20	ZSM10	ZS20
25	14,88	22,83	24,21	30,57	23,04	22,05	24,91
50	14,22	22,14	23,58	30,08	22,36	21,52	24,32
100	13,45	20,94	22,24	28,60	21,21	20,47	22,90
150	12,72	19,98	21,09	27,23	20,19	19,54	21,58
200	11,98	19,10	20,07	25,86	19,28	18,68	20,51
250	11,42	18,29	19,24	24,76	18,46	17,94	19,52
300	11,18	17,46	18,33	23,48	17,59	17,12	18,44

На рисунке 33 показаны графики зависимости теплопроводности от температуры для образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS20.

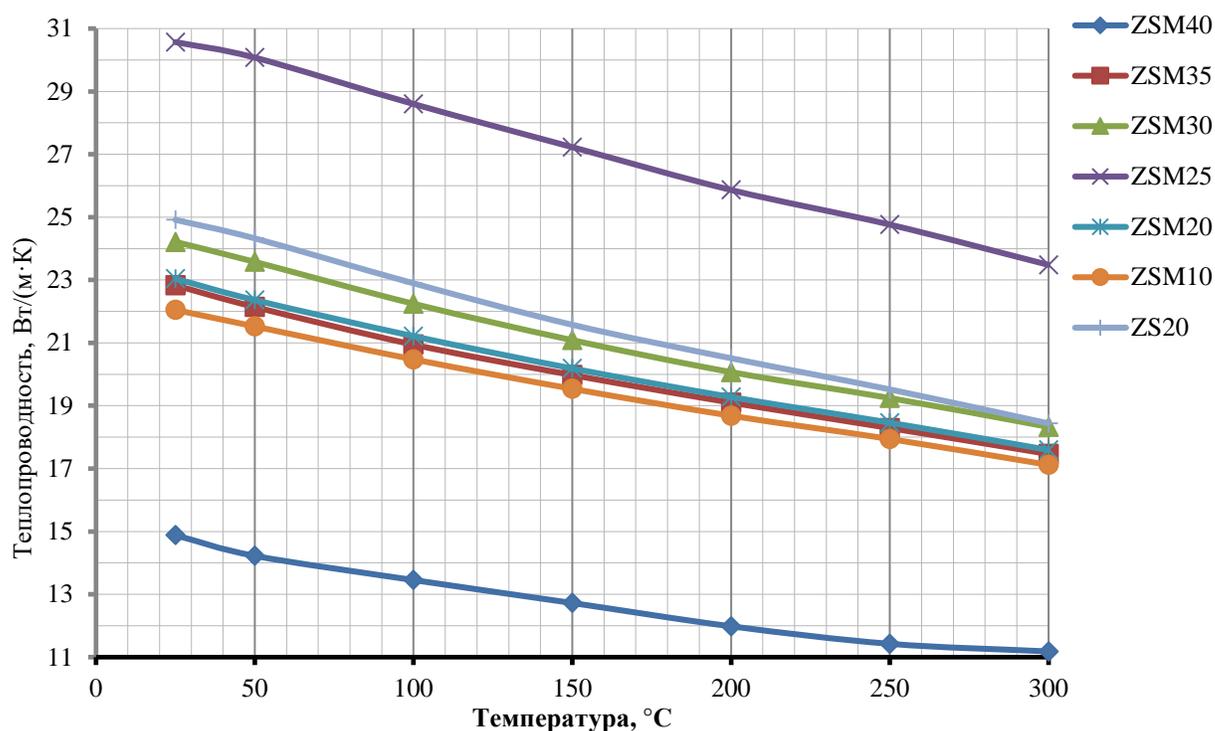


Рисунок 33 – Зависимость теплопроводности просилицированных УМ с покрытиями составов ZSM40 – ZS20 от температуры

Для значений теплопроводности можно наблюдать аналогичную температуропроводности картину: наибольшим значением характеризуется ZSM25, имеющий наибольшую плотность из всех образцов ( $1,60 \text{ г/см}^3$ ) и наибольшее содержание карбида кремния SiC, вносящего значительный вклад в увеличение значений теплопроводности, далее наиболее высокие значения имеют ZSM35, ZSM20 и ZS20, что коррелирует с долей карбида.

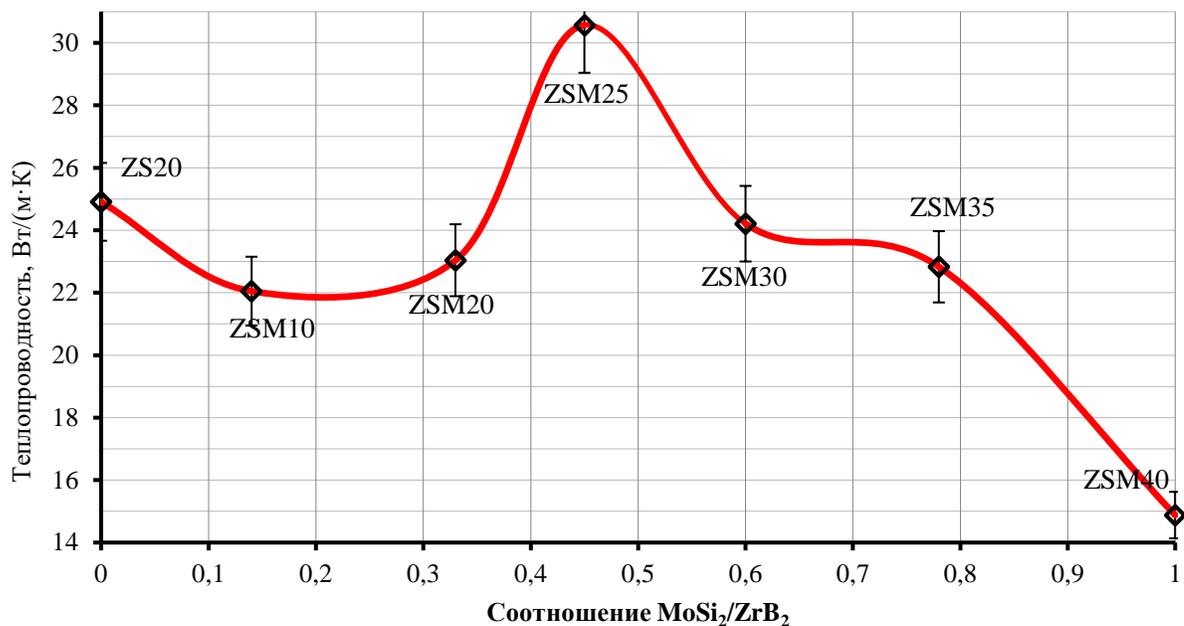


Рисунок 34 – Зависимость теплопроводности просилицированных УМ с покрытиями составов ZSM40 – ZS20 от соотношения MoSi<sub>2</sub>/ZrB<sub>2</sub> при 25 °C

Для уточнения данных и сравнения определили теплопроводность стационарным методом на образцах диаметром 10 мм и высотой 10 мм (таблица 17).

Таблица 17 – Теплопроводность образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS20 при 25 °C

Метод	Состав/материал						
	ZSM40	ZSM35	ZSM30	ZSM25	ZSM20	ZSM10	ZS20
косвенный	14,88	22,83	24,21	30,57	23,04	22,05	24,91
стационарный	11,7	15,90	16,80	24,10	17,60	18,10	20,10

Как можно видеть, определённые прямым методом значения теплопроводности в среднем ниже определённых косвенным методом более чем на треть (31,2 %), что можно объяснить методической ошибкой и недостаточной чувствительностью метода, что приводит к заниженным значениям. При этом характер зависимости теплопроводности от состава, определённой по обоим методам, идентичен.

По результатам исследований теплопроводности и температуропроводности выяснено, что наиболее высокими значениями обладают составы ZSM25 и ZSM20, имеющие наиболее высокие значения пористости после горячего прессования и, как следствие, наибольшую долю карбида в подложке после силицирования (таблица 12).

Доля карбида в материале, зависящая от соотношения  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$  в покрытии (которое влияет в свою очередь на пористость покрытий) существенно влияет на физико-механические характеристики: составы ZSM25 и ZSM20, содержащие наибольшую долю карбида, имеют также наиболее высокие показатели по прочности на изгиб и твёрдости. При этом с увеличением доли высокомодульного (прочность на изгиб 450 МПа) и хрупкого карбида кремния в УМ происходит снижение ударной вязкости от 5,9 Дж/см<sup>2</sup> для ZSM40 (наименьшая доля карбида) до 1,6 и 1,5 Дж/см<sup>2</sup> для ZSM25 и ZSM20 соответственно.

Одной из важных задач при разработке жаростойких материалов и покрытий является достижение требуемого комплекса физико-механических свойств, понимание механизма разрушения материала и на основе этих данных совершенствования структуры.

При этом задача поиска оптимума свойств осложняется тем, что изменение характеристик материала зависит от множества факторов – метода получения материала, его структуры, состава и др., которые сложно учесть. Кроме того, необходимо проведение многочисленных длительных и дорогостоящих испытаний и изготовление экспериментальных образцов. Поэтому для прогнозирования прочностных характеристик материала и оценки характера разрушения и его напряжённо-деформированного состояния применяли математическое моделирование.

### 5.3 Моделирование напряженно-деформированного состояния углеродного материала с покрытиями с различным соотношением $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$ на основе данных о прочности на изгиб

Целью моделирования было определить влияние соотношения  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$  в покрытии на физико-механические свойства и распределение напряжений в углеродном материале, возникающих вследствие образования хрупкого карбидокремниевого каркаса, а также объяснить полученные экстремальные зависимости прочности и твёрдости. Математическая модель позволит путем варьирования параметров нагружения с высокой точностью оценить прочность материала и наиболее напряженные фазы. Для расчёта протекающих в материале процессов и оценки структурных изменений при приложении нагрузки применяли метод конечных элементов (МКЭ) [151, 152]. Данный метод широко используется исследователями при анализе различных армированных материалов (бетонов и др.) к которым относится рассматриваемый в данной работе силицированный УМ с покрытием [153 – 155]. В результате выполнения расчета можно: по полю напряжений определить наиболее напряженные фазы в материале, исследовать структуру материала при различном соотношении  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$  в покрытии и понять механизмы разрушения материала; по полученным данным задавать параметры силицирования с целью получения

заданной доли карбида в материале и снизить количество экспериментов по отработке параметров получения материала.

### 5.3.1 Теоретические основы моделирования

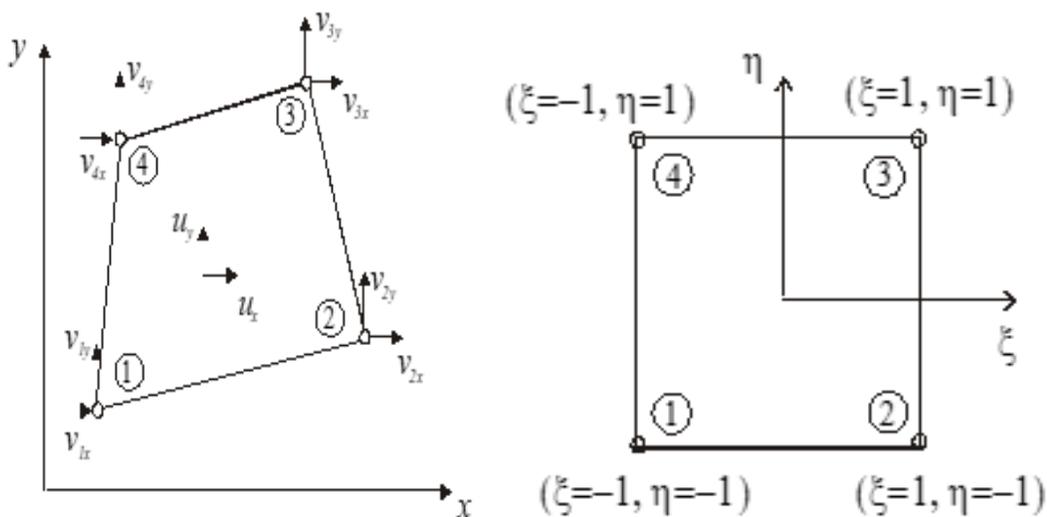
Метод заключается в решении дифференциальных уравнений с граничными условиями.

Для каждого элемента путём подбора находят аппроксимирующую функцию, коэффициенты которой должны быть найдены из условия равенства значения этой функции значениям функции на границе (узле) между соседними элементами (рисунок 37 а). Напряжения, действующие на границе элемента, приближенно заменяются эквивалентными узловыми силами. При этом условия равновесия на границах элементов заменяются условиями равновесия в узлах. Сами эквивалентные узловые силы определяются из условия равенства работы этих сил на узловых перемещениях работе действительных напряжений при перемещениях граничных точек элемента.

Количество решаемых алгебраических уравнений прямо пропорционально количеству элементов и равно количеству неизвестных в узлах.

Наиболее предпочтительна четырёхгранная сетка благодаря более высокой точности расчёта, которая также возрастает с уменьшением размера и увеличением количества элементов.

Применяемый плоский четырёхугольный изопараметрический элемент представлен на рисунке 35 а.



а) четырёхугольный элемент; б) вспомогательный квадрат

Рисунок 35 – Четырёхугольный изопараметрический элемент

Для обеспечения совместности, выбираются аппроксимирующие функции формы таким образом, чтобы перемещения вдоль сторон четырехугольника изменялись по линейному закону. Для вспомогательных целей вводится квадрат, изображенный на рисунке 37 б, и устанавливается однозначное соответствие между точками этого квадрата и точками произвольного четырехугольника посредством формул:

$$x = \frac{1}{4}(1 - \xi)(1 - \eta)x_1 + \frac{1}{4}(1 + \xi)(1 - \eta)x_2 + \frac{1}{4}(1 + \xi)(1 + \eta)x_3 + \frac{1}{4}(1 - \xi)(1 + \eta)x_4, \quad (16)$$

$$y = \frac{1}{4}(1 - \xi)(1 - \eta)y_1 + \frac{1}{4}(1 + \xi)(1 - \eta)y_2 + \frac{1}{4}(1 + \xi)(1 + \eta)y_3 + \frac{1}{4}(1 - \xi)(1 + \eta)y_4, \quad (17)$$

где  $\xi$  и  $\eta$  – безразмерные координаты;

$x_1, x_2, x_3, x_4$  и  $y_1, y_2, y_3, y_4$  – координаты по  $x$  и  $y$ .

Для получения решения используют итерационный метод Ньютона, количество итераций которого зависит от скорости сходимости решения. Чем ниже расходимость, тем точнее результат.

Все перечисленные выше расчёты позволяет выполнить программа Ансис.

Для оценки напряженно-деформированного состояния в программе Ансис были взяты образцы УМ с просилицированными покрытиями системы  $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$ , содержащими 20 масс. % SiC и остальное –  $ZrB_2$  и  $MoSi_2$  в различном соотношении, где  $MoSi_2/ZrB_2 = X$ :

( $X = 1,00$ ) (ZSM40);

( $X = 0,78$ ) (ZSM35);

( $X = 0,60$ ) (ZSM30);

( $X = 0,45$ ) (ZSM25);

( $X = 0,33$ ) (ZSM20);

( $X = 0,14$ ) (ZSM10);

( $X = 0,00$ ) (ZS20)

и получен их поперечный срез. Далее проведён элементный анализ на наличие кремния и углерода на поверхности поперечного среза (излома) на сканирующем электронном микроскопе с помощью ЭДС-приставки при увеличении 20.

Ниже на рисунке 36 представлена карта распределения элементов по поверхности поперечного среза образца на примере ZSM25.

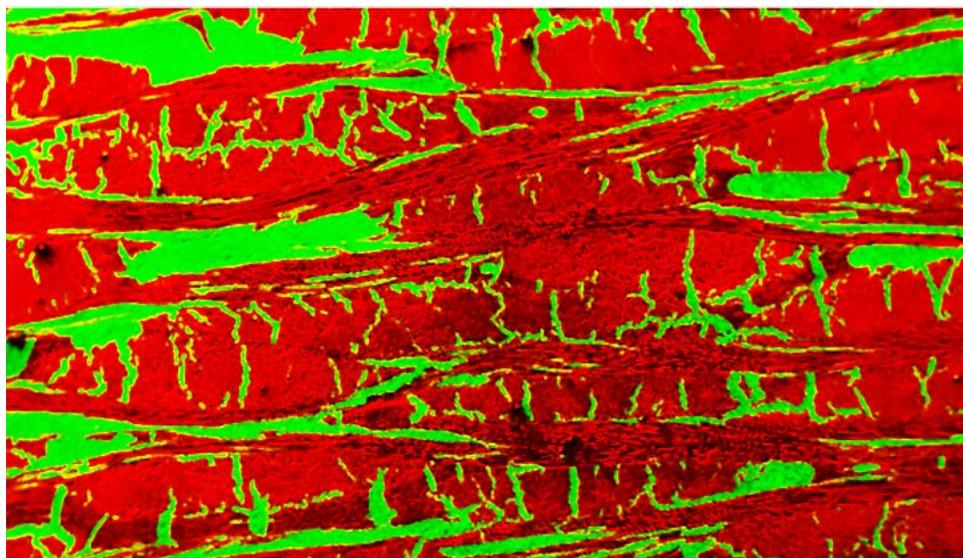


Рисунок 36 – Карта распределения элементов на изломе образца с покрытием состава ZSM25

Зеленым цветом обозначен кремний, красным – углерод.

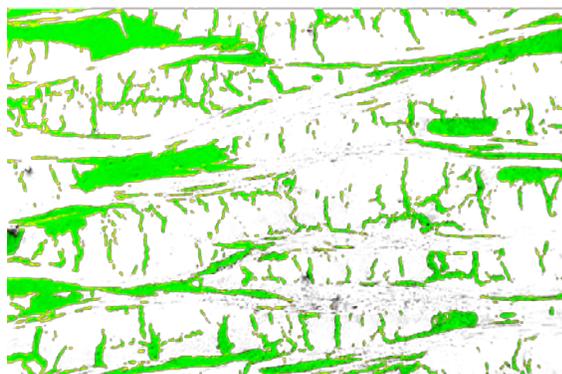
Далее полученный снимок с помощью программы Фотошоп был разделен на три отдельных снимка: а) матрица, б) волокно и в) карбид, которые при наложении составляют пазл (рисунок 37).



а) вырезка фазы матрица;



б) вырезка фазы волокна



в) вырезка фазы карбида кремния

Рисунок 37 – Отдельные фазы для образца с покрытием состава ZSM25

При разрезке было принято допущение, что в первом приближении к карбиду относятся зелёные области, содержащие кремний, а к матрице и волокну – красные области (матрицу и волокно разделяли по видимым на снимках границам слоёв).

Для теоретического расчёта в Ансис использовали двухмерную плоскую постановку задачи.

Так как в процессе испытания на трёхточечный изгиб разрушение образца происходило в зоне растяжения относительно нейтрального слоя, то в первом приближении проводили моделирование одноосного растяжения. Данное приближение является допустимым, так как при испытаниях на изгиб и на растяжение разрушение материала происходит по одинаковому физическому механизму и начинается с участков, максимально подверженных растяжению.

Также в расчёте приведены следующие допущения:

- материал и свойства каждой из фаз (матрица, волокно и карбид) в пределах образца считаются изотропными;
- в заготовке отсутствуют поры, трещины и другие дефекты структуры (которые могут занижить получаемые значения).

Разрезку проводили в программе Photoshop, затем полученные элементы пазла (рисунок 37) конвертировали в векторный трёхмерный формат stl в программе Geodict 2014 и затем соединяли полученные изображения в программе Ансис.

После загрузки изображений в программу Ансис для каждой из фаз задавали коэффициент Пуассона: для углеродного волокна, матрицы и карбида кремния коэффициент равен 0,2. Модуль Юнга для матрицы составляет 30 МПа, для волокна – 250 МПа, для карбида кремния – 450 МПа – взяты из литературных данных.

Для образцов с покрытиями, содержащими различное соотношение  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$ : 0 – 1 (ZSM40 – ZS20), задавали значения ударной вязкости, определённые экспериментально.

Затем к материалу прикладывали ту величину нагрузки, при которой материал разрушался в реальном эксперименте, проводили расчет и оценивали распределение поля напряжений.

### 5.3.2 Результаты и обсуждение

В результате выполнения расчётов в программе Ансис получены поля распределения напряжений в образцах и определены наиболее напряжённые фазы.

Ниже на рисунке 40 представлен слева (рисунок 38 а) внешний вид структуры после загрузки в Ансис до приложения нагрузки с выделенными фазами и справа (рисунок 38 б) поле

напряжений в материале после приложения нагрузки и соответствующая шкала возникающих в материале напряжений.

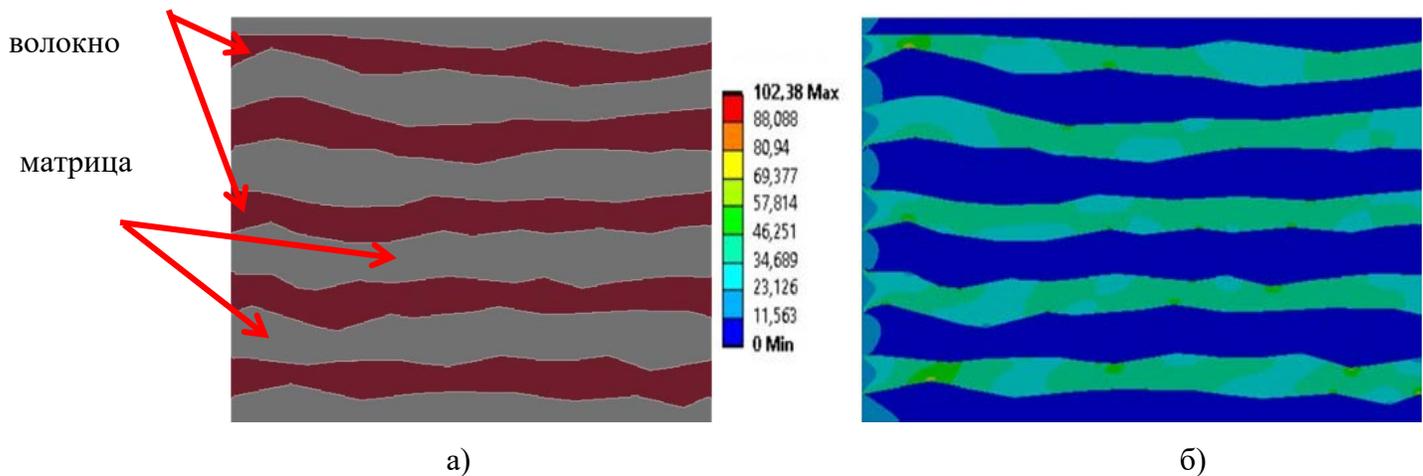


Рисунок 38 – Вид исходной структуры (а) и поле распределения напряжений (б) в образце с покрытием состава ZSM40 после приложения нагрузки в программе Ансис

В ZSM40 карбида практически нет по данным химанализа (таблица 12), и на изломе он не обнаружен. Отсутствие карбида связано с низкой относительно других составов пористостью покрытия (таблица 10) и, как следствие, низкой пропитываемостью расплавом кремния, что приводит к низкой доле карбидной фазы в материале настолько, что ее не видно на изломе (по данным ЭДС).

Средним диапазоном напряжений (зеленоватый цвет на картине поля распределения напряжений на рисунке 38 б) характеризуются волокна, которые принимают на себя нагрузку и разрываются (в матрице практически нет напряжений – этому диапазону соответствует синий цвет).

При увеличении доли карбида в ZSM35 (таблица 12) основную нагрузку на себя уже принимает жесткая карбидная сетка (зеленый цвет) (рисунок 39), расположенная вдоль волокон (красный цвет) и состоящая из вытянутых частиц. Напряжения в материале и прочность на изгиб значительно возрастают.

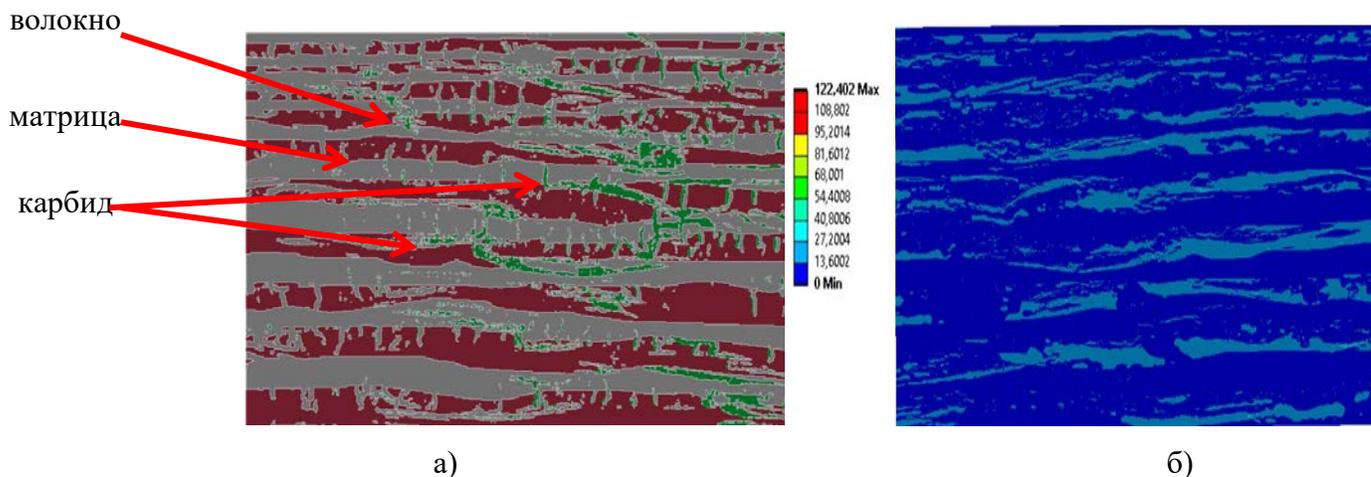
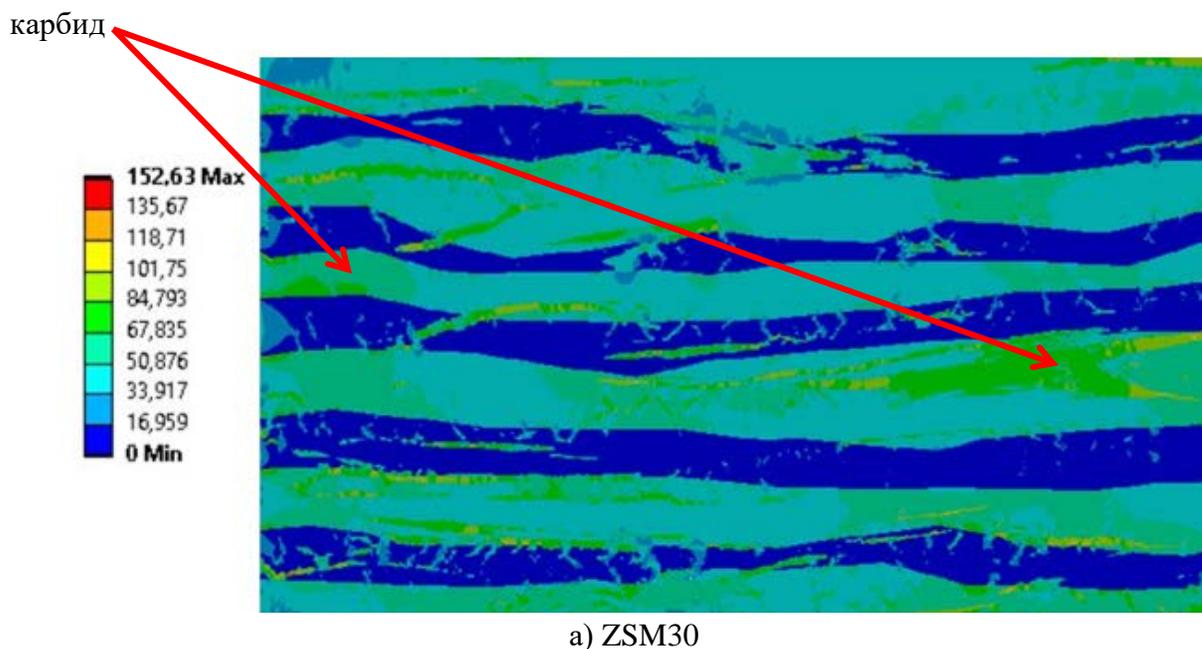


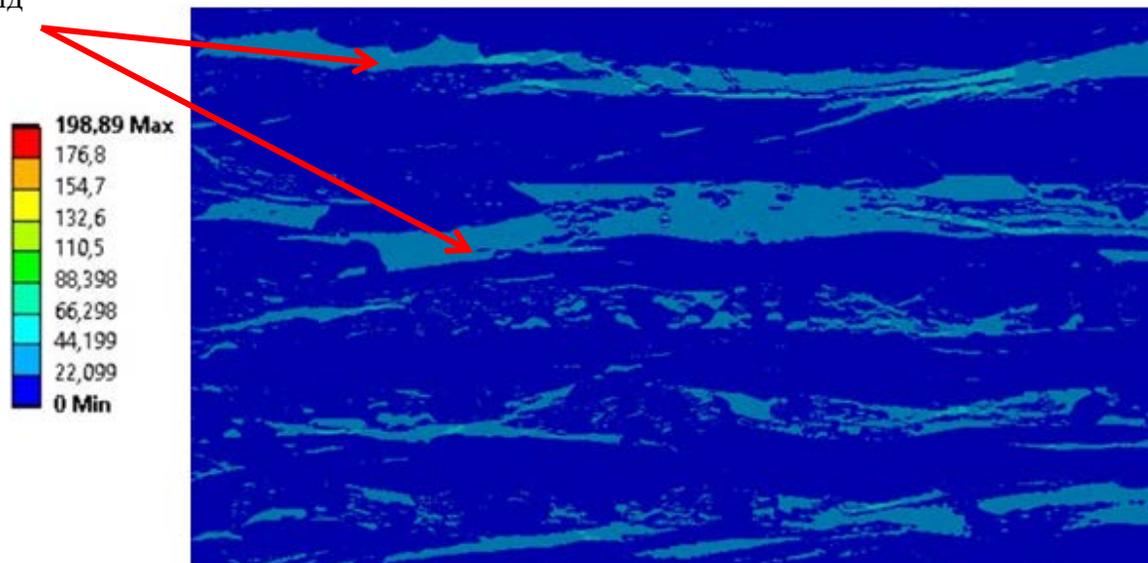
Рисунок 39 – Вид исходной структуры (а) и поле распределения напряжений (б) в образце с покрытием состава ZSM35

В ZSM30 карбидной фазы еще больше и значения прочности еще выше, наибольшие напряжения возникают в карбидной сетке (рисунок 40 а).

Больше всего карбида по данным химанализа в ZSM25 (также наибольшие плотность и привес), в этом образце уровень напряжений наивысший среди рассмотренных составов. Основную нагрузку (голубые области) принимает на себя карбидная фаза (рисунок 40 б).



карбид

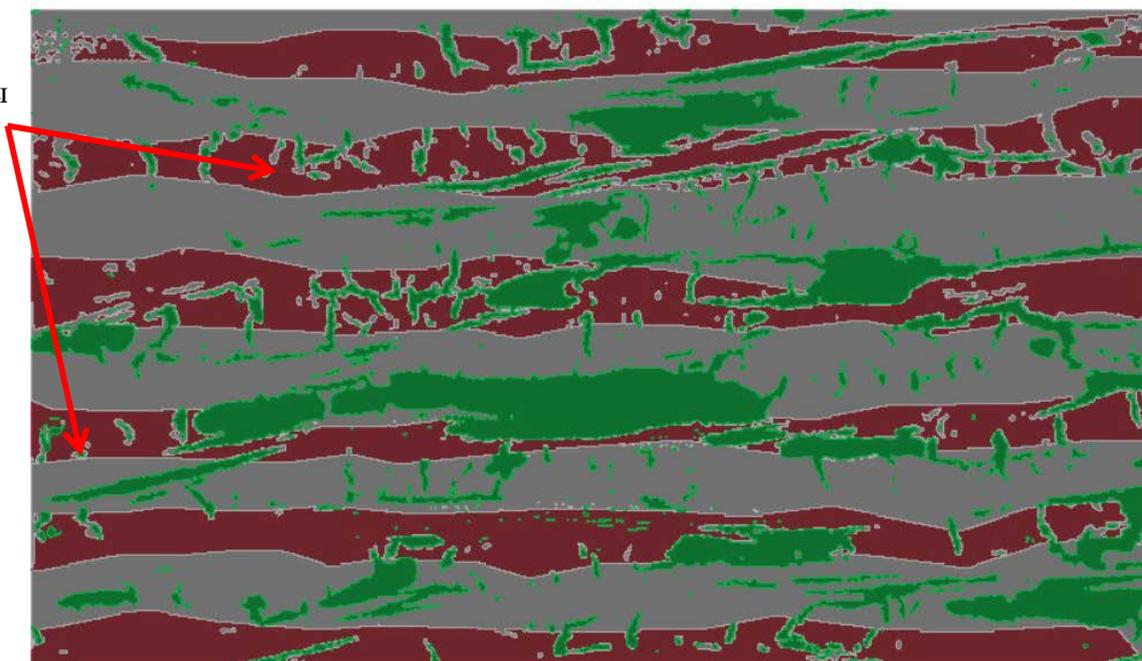


б) ZSM25

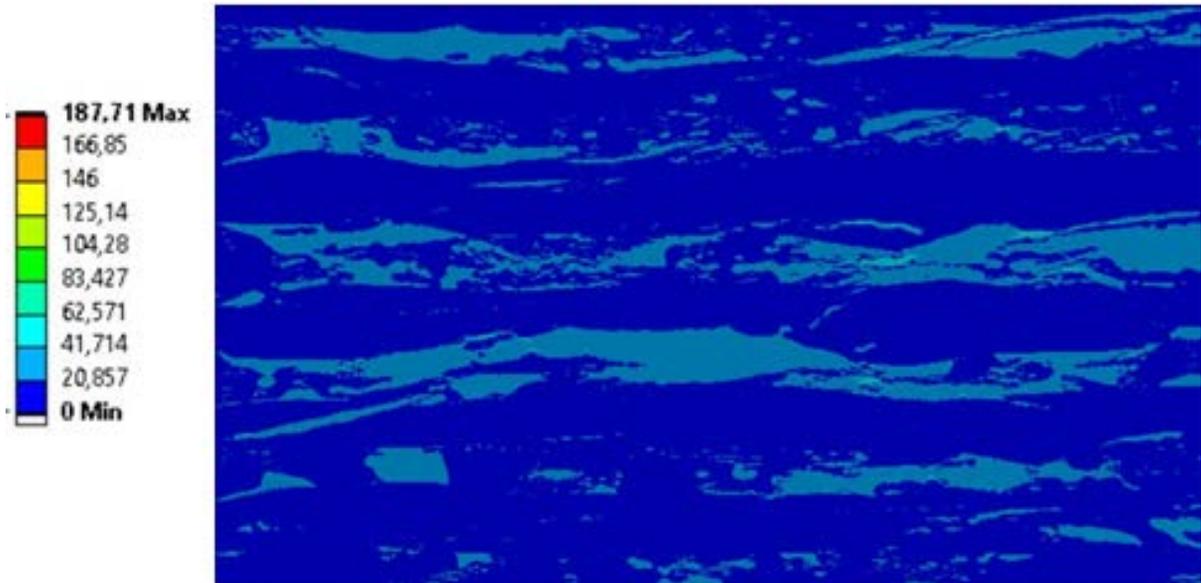
Рисунок 40 – Распределение поля напряжений в образцах с покрытиями состава ZSM30 и ZSM25

В образце ZSM20 наряду с вытянутыми карбидными частицами появляются сферические частицы (точки) (рисунок 41 а), являющиеся концентраторами напряжений. Прочность начинает снижаться (рисунок 41 б). В большей степени это проявляется для ZSM10 – прочность на изгиб значительно снижается, материал охрупчивается. Лучше всего это явление видно на примере ZS20, обладающего ненамного более высокой прочностью относительно ZSM40 (рисунок 41 в).

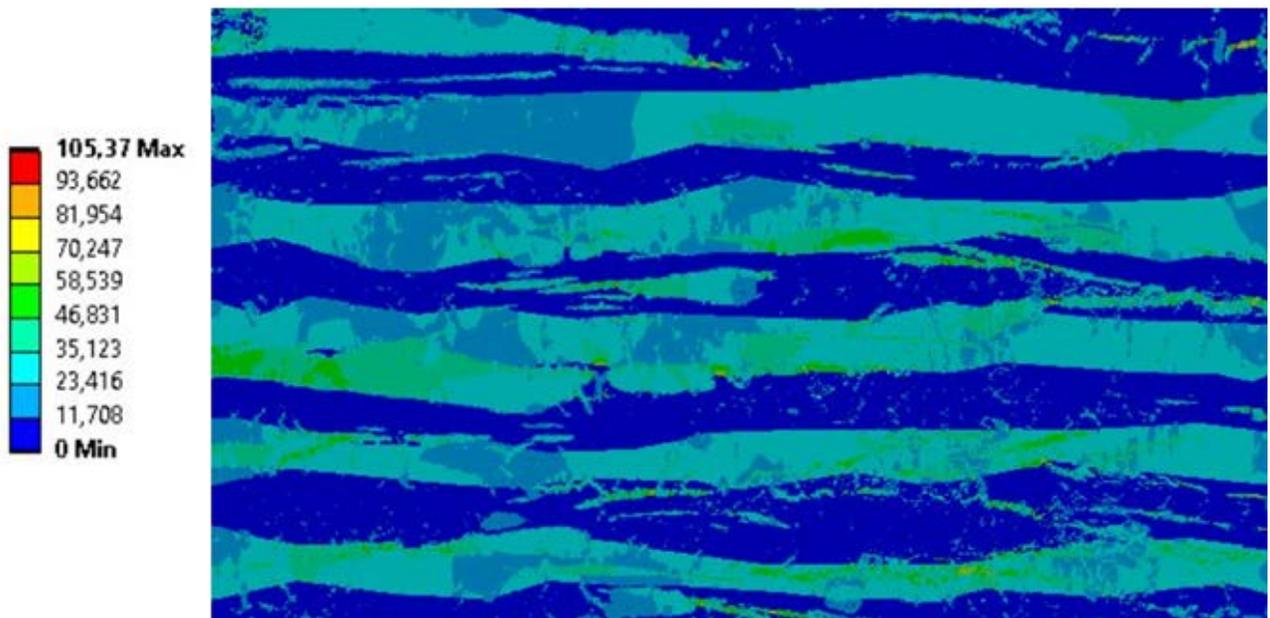
мелкие частицы  
карбида



а) внешний вид исходной структуры для ZSM20



б) поле распределения напряжений в ZSM20



в) поле распределения напряжений в ZS20

Рисунок 41 – Вид исходной структуры и поля напряжений в образцах с покрытиями состава ZSM20 (а и б) и ZS20 (в)

Из указанных выше изображений полей распределения напряжений видно, что во всех образцах наиболее высокими значениями напряжений характеризуются области карбидной фазы, особенно мелких частиц, являющихся концентраторами напряжений, в матрице и волокне

значения напряжений лежат в среднем для данного образца диапазоне, за исключением состава ZSM40, где основную нагрузку принимают на себя волокна.

В таблице 18 и на рисунке 42 представлено сравнение экспериментальных значений и значений, полученных с помощью моделирования.

Таблица 18 – Сравнение значений экспериментальных и смоделированных напряжений разрушения

Образец	Эксперимент		Моделирование		Погрешность модели, %
	Нагрузка, кН	Прочность, МПа	Нагрузка, кН	Прочность, МПа	
ZSM40	1,10	95	1,10	102	7
ZSM35	1,30	113	1,30	122	8
ZSM30	1,72	149	1,72	153	2
ZSM25	2,09	182	2,09	199	9
ZSM20	2,01	174	2,01	188	7
ZSM10	1,19	103	1,19	106	3
ZS20	1,18	102	1,18	105	3

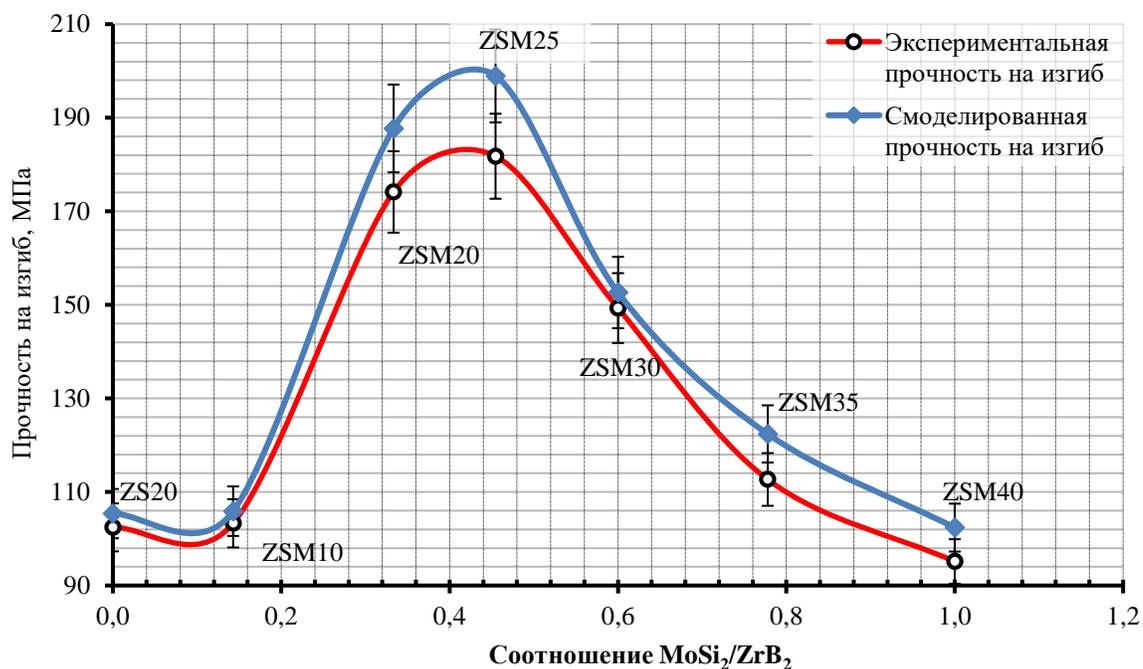


Рисунок 42 – Сравнение смоделированных и экспериментальных значений прочности на изгиб

Из приведенных данных видно, что теоретический расчёт даёт завышение значений прочности не более 10 %, что объясняется дефектами структуры экспериментальных образцов (поры, трещины, скрытые концентраторы напряжений), которые не учитывает модель

Выводы:

применение математического моделирования напряженно-деформированного состояния материала при изгибе, основанное на высокоточном и широко распространённом методе конечных элементов (МКЭ) позволяет снизить количество проводимых экспериментов;

модель позволяет определить наиболее напряженные фазы: во всех образцах наиболее высокими значениями напряжений характеризуются области карбидной фазы, особенно мелких частиц, являющихся концентраторами напряжений, и понять причину разрушения материала.

Полученные теоретические значения напряжений разрушения качественно повторяют зависимости прочности на изгиб от соотношения  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$  в покрытии (рисунок 27). что позволяет, исследуя структуру поперечного излома материала, прогнозировать механические свойства и на основе прогноза задавать параметры формирования покрытия;

теоретическая модель качественно повторяет экспериментальные данные и завышает значения не более чем на 10 %. Поэтому модель можно использовать для прогноза свойств любого материала, построив исходную структуру в Ансис и задав известные значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона для компонентов материала.

## 5.4 Испытания образцов с покрытиями на жаростойкость

### 5.4.1 Испытания образцов с покрытиями на кратковременную жаростойкость

Испытания УМ с покрытиями на жаростойкость проводили с помощью аппарата «мультиплаз 2500-м» в течение не менее 20 сек в режиме косвенной дуги (между катодом и анодом-соплом) при расстоянии от сопла до поверхности материала с покрытием 10 см и температуре 2000 °С.

Измеряли по 5 точек на каждый состав и определяли среднее абсолютное и относительное изменение массы и изменение массы, нормированное на площадь поверхности образца ( $\text{мг}/\text{мм}^2$ ).

В качестве рабочей плазмообразующей жидкости использовали дистиллированную воду. Испытания проводили по следующей схеме: исследуемый образец закрепляли в лапке штатива с возможностью свободного перемещения по высоте; заправляли рабочей жидкостью горелку, включали блок питания и кратковременным нажатием на стартовую кнопку добивались замыкания катода и сопла. При замыкании происходит зажигание дуги, разогревающей сопло,

которое в свою очередь разогревает испаритель, а испаритель – рабочую жидкость, превращая её в пар, который под действием давления (до 1,0 атм) стремится к выходному отверстию сопла, сжимает дугу, что приводит к повышению температуры дуги и переводу водяного пара в ионизированное состояние. В таблице 19 показано изменение массы просилицированных УМ с покрытиями после испытаний на жаростойкость.

Таблица 19 – Изменение массы просилицированных УМ с покрытиями после испытаний на жаростойкость при температуре 2000 °С, 20 сек

Состав	Масса до испытания, $m_1$ , г	Масса после испытания, $m_2$ , г	Убыль массы, $\Delta m$ , г	Относительное изменение массы, $\frac{\Delta m}{m_1}$ , %	Изменение массы, $\frac{\Delta m}{s}$ , мг/мм <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
ZSM40	1,2275	1,2251	0,0024	0,1926	0,0212
ZSM35	1,4538	1,4519	0,0019	0,1353	0,0196
ZSM30	1,3943	1,3927	0,0016	0,1111	0,0148
ZSM25	1,4556	1,4544	0,0012	0,0871	0,0114
ZSM20	1,4543	1,4531	0,0012	0,0842	0,0108
ZSM10	1,4351	1,4340	0,0011	0,0780	0,0104
ZS20	1,2989	1,2977	0,0012	0,0914	0,0122
УМ	1,3984	1,3919	0,0065	0,461	0,0652

После проведения статистической обработки выяснено, что зависимость жаростойкости от состава описывается кривой, близкой к параболической (для полинома второй степени  $R^2 = 0,9619$ ) со значительным уменьшением значений убыли массы от состава ZSM40 (самый большой унос массы) до ZSM10 (и небольшим приростом для ZS20) (рисунок 43).

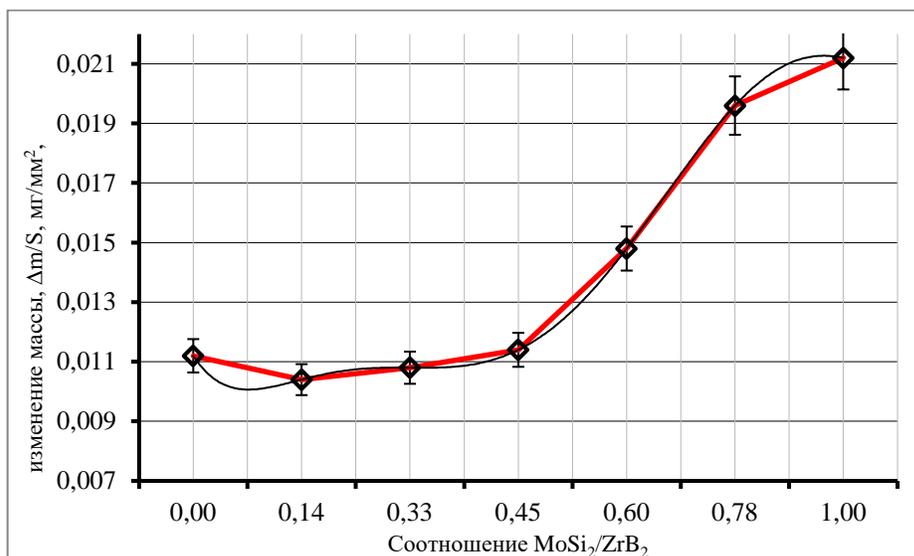


Рисунок 43 – Зависимость кратковременной жаростойкости покрытий при температуре 2000 °С от соотношения MoSi<sub>2</sub>/ZrB<sub>2</sub> [156, 157]

При содержании дисилицида молибдена вплоть до 25 масс. % изменение массы на единицу площади поверхности остается практически неизменным, при дальнейшем увеличении содержания дисилицида молибдена убыль массы резко увеличивается, что может быть объяснено тем, что образуется слишком много стекла, которое может сдуваться набегающим потоком.

В подтверждение высказанного предположения проведён анализ микроструктуры (рисунок 44) и фазовый анализ (рисунок 45 и таблица 21).

Исследования микроструктуры поверхности покрытий после испытаний показали, что в покрытии ZSM30 наблюдаются стекловидные потрескавшиеся пленки (рисунок 44 а), а для ZSM25 – капли (рисунки 44 б и в). Окисленная область покрытия ZSM25, в которой образовались капли, показана при большем увеличении на рисунке 44 в и проведен ЭДС анализ этой области. Результаты ЭДС анализа представлены в таблице 20 [156, 157].

Почти во всех областях (особенно в области капель) обнаружены Si, O и Zr, а также примесные элементы силицирования, что дает основание предположить взаимодействие этих элементов с формированием тугоплавкого стекла t-ZrSiO<sub>4</sub>, залечивающего трещины при воздействии высокотемпературного потока.

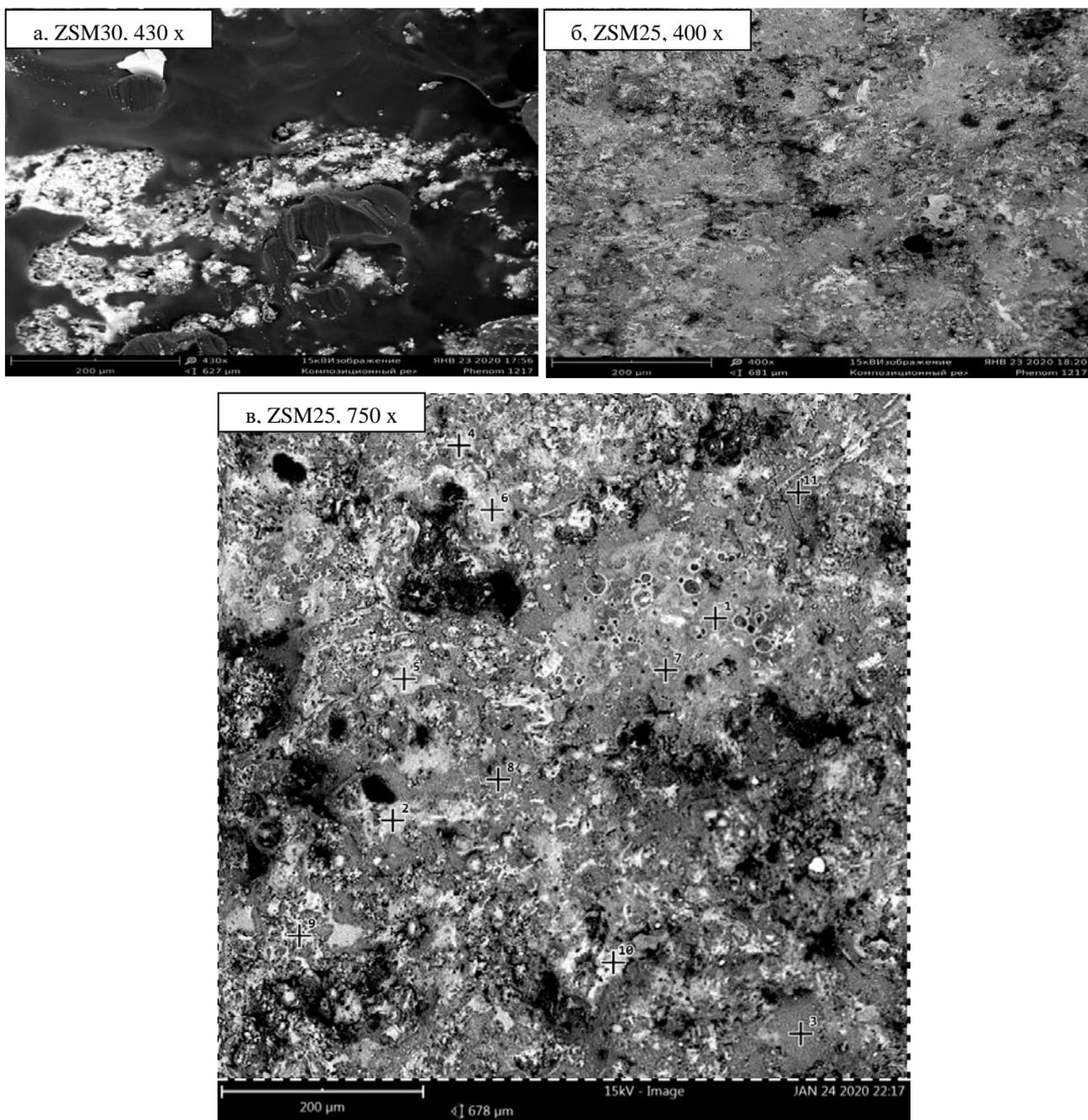


Рисунок 45 – СЭМ структура поверхности покрытий ZSM30 (а), ZSM25 (б) и окисленной области покрытия ZSM25 при большем увеличении (в) после испытаний на жаростойкость при 2000 °С, 20 сек

Таблица 20 – Массовое содержание элементов в точках для покрытия ZSM25

Точка	Массовая доля элемента, %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	C	Si	Zr	O	Cu	Al	Ca	Mo
1	–	23,0	1,3	64,7	8,3	0,9	1,5	0,3

Продолжение таблицы 21

	1	2	3	4	5	6	7	8
2	–	20,1	0,7	62,9	14,5	1,2	0,5	–
3	4,0	43,2	0,7	45,1	7,0	–	–	–
4	–	19,2	0,8	65,1	12,5	1,1	0,9	0,3
5	–	22,3	0,7	68,1	7,7	0,8	0,4	–
6	3,7	30,5	0,9	41,0	22,8	–	1,2	–
7	–	29,2	0,6	66,1	3,0	–	1,1	–
8	3,1	47,6	–	46,6	2,6	–	–	–
9	2,5	27,1	0,5	60,2	9,6	–	–	–
10	5,7	31,4	1,4	52,6	8,9	–	–	–

Сравнительная картина наложенных дифрактограмм (рисунок 47) подтверждает выдвинутое предположение.

Таблица 21 – Объемная доля фаз в просилицированных УМ с покрытиями ZSM25, ZSM30 после испытаний на жаростойкость

Состав покрытия	Объемная доля фаз, %		
	$\beta$ -SiC	t-ZrSiO <sub>4</sub>	Si
ZSM25	81,8	3,7	14,5
ZSM30	5,2	9,8	85,0

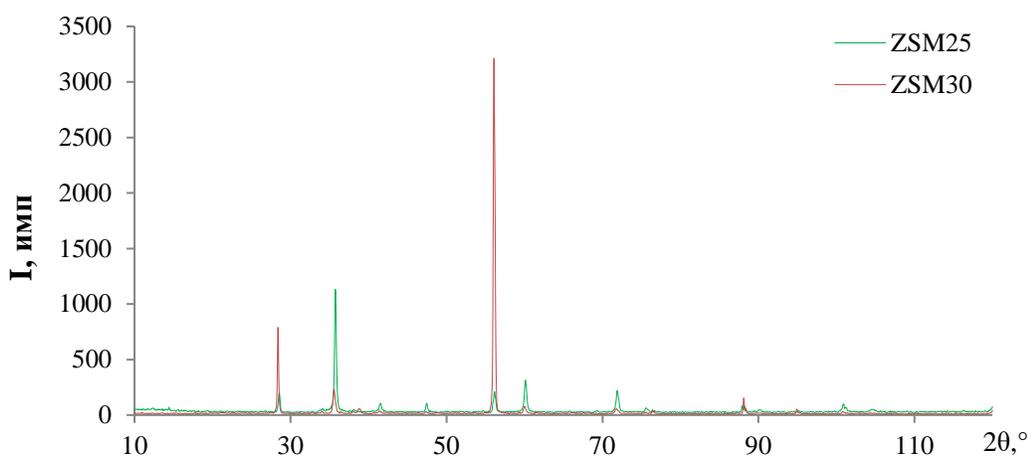


Рисунок 45 – Сравнительная картина наложенных дифрактограмм образцов с просилицированными покрытиями составов ZSM25 и ZSM30 после испытаний на жаростойкость

В обоих случаях после испытаний на поверхности образовался слой тугоплавкой стекловидной защитной плёнки  $t\text{-ZrSiO}_4$ . При этом линия  $\beta\text{-SiC}$  наиболее интенсивна для ZSM25, а интенсивность линии  $\text{ZrSiO}_4$  более чем в 2 раза меньше. Это, предположительно, связано с меньшим окислением  $\beta\text{-SiC}$  до  $\text{SiO}_2$  и дальнейшим взаимодействием с продуктом окисления  $\text{ZrB}_2$ , т.е.  $\text{ZrO}_2$  [126].

Таким образом, из полученных выше результатов следует, что наиболее высокими показателями жаростойкости обладают просилицированные УМ с покрытиями составов ZSM25 – ZSM10, наименьшее изменение массы характерно для ZSM10 (соотношение  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 0,14$ ) (0,078 %) и ZSM20 (соотношение  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 0,33$ ) (0,0842 %). Стойкость к окислению по сравнению с исходным УМ повышена в 5 раз.

#### 5.4.2 Испытания образцов с покрытиями на длительную жаростойкость

Также проведены испытания на длительную жаростойкость образцов с покрытиями составов ZSM25, ZSM20 и ZSM10, как показавших наилучший комплекс физико-механических характеристик и наименьшие показатели по убыли массы при испытаниях на кратковременную жаростойкость. Опыты были проведены в высокотемпературной печи в среде стоячего воздуха при температурах 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500 °С с выдержкой 1 ч при температуре испытания, образцы нагревали вместе с печью (неизотермический нагрев) со скоростью подъема температуры 10 °/мин. Были построены кривые окисления, определены скорости потери массы.

Данные показаны в таблице 22 и на рисунках 46 и 47.

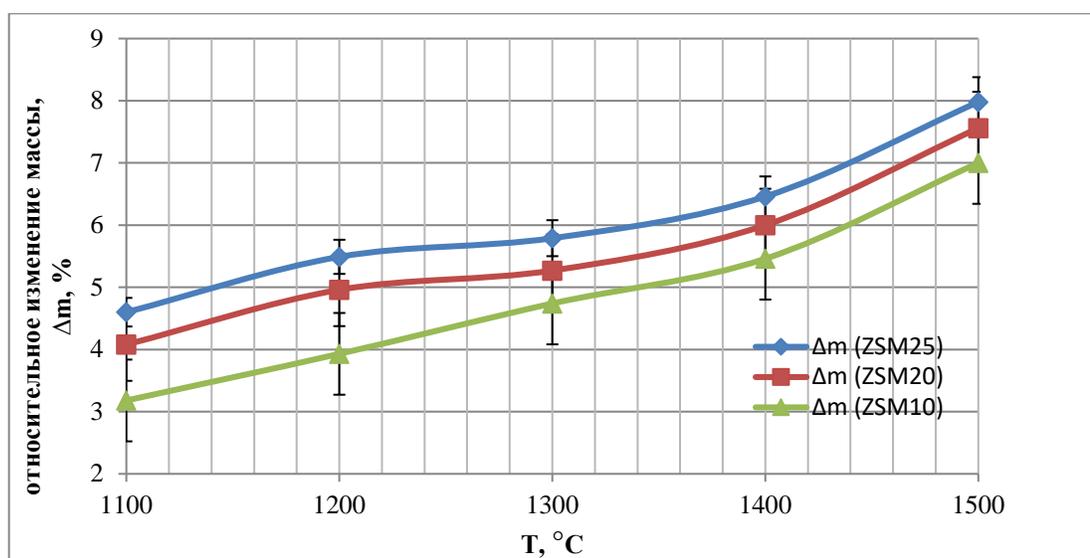
Таблица 22 – Изменение массы образцов с покрытиями после испытаний на жаростойкость

Показатель	m до, г	m после, г	$\Delta m$ , %	$\Delta m/S$ , мг/мм <sup>2</sup>
1	2	3	4	5
Состав	1100 °С, 1 ч, темп подъёма температуры 10 °/мин			
ZSM25	12,9040	12,3100	4,60	0,79
ZSM20	7,3747	7,0737	4,08	0,68
ZSM10	6,1378	5,9428	3,18	0,55
	1200 °С, 1 ч, темп подъёма температуры 10 °/мин			
ZSM25	5,3857	5,0900	5,49	1,01
ZSM20	6,5592	6,2339	4,96	0,89
ZSM10	8,1815	7,8597	3,93	0,77

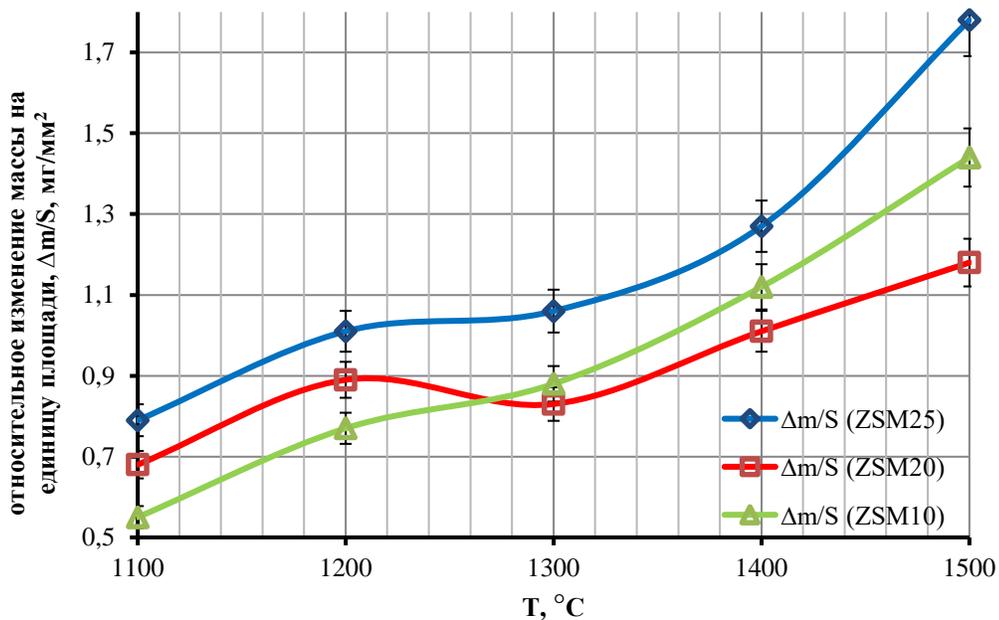
Продолжение таблицы 22

1	2	3	4	5
1300 °С, 1 ч, темп подъёма температуры 10 °/мин				
ZSM25	8,4715	7,9808	5,79	1,06
ZSM20	5,5632	5,2699	5,27	0,83
ZSM10	7,3527	7,0042	4,74	0,88
1400 °С, 1 ч, темп подъёма температуры 10 °/мин				
ZSM25	8,8201	8,2505	6,46	1,27
ZSM20	8,8303	8,3005	6,00	1,01
ZSM10	8,3704	7,9134	5,46	1,12
1500 °С, 1 ч, темп подъёма температуры 10 °/мин				
ZSM25	19,0951	17,5718	7,98	1,78
ZSM20	37,1864	34,3751	7,56	1,18
ZSM10	5,8845	5,4726	7,00	1,44

Как можно заметить, наименьшими показателями относительного изменения массы характеризуется образец с покрытием состава ZSM10, при этом значение нормированного на площадь показателя изменения массы  $\Delta m/S$ , (мг/мм<sup>2</sup>) наименьший у состава ZSM20 (рисунок 46 б). Температурно-временные зависимости близки к линейным зависимостям.



а)  $\Delta m(T)$



б)  $\Delta m/S(T)$

Рисунок 46 – Зависимость показателей длительной жаростойкости  $\Delta m$  (а) и  $\Delta m/S$  (б) от температуры испытания для ZSM25 – ZSM10

Расчётные скорости окисления ( $v_{ок} = \text{tg}$  угла наклона кривой) составили 0,0022, 0,0011 и 0,0021  $\text{мг}/(\text{мм}^2 \cdot \text{с})$  для ZSM25, ZSM20 и ZSM10 соответственно. Скорость окисления ZSM10 находится на уровне данных в [115] при длительности испытаний на порядок выше.

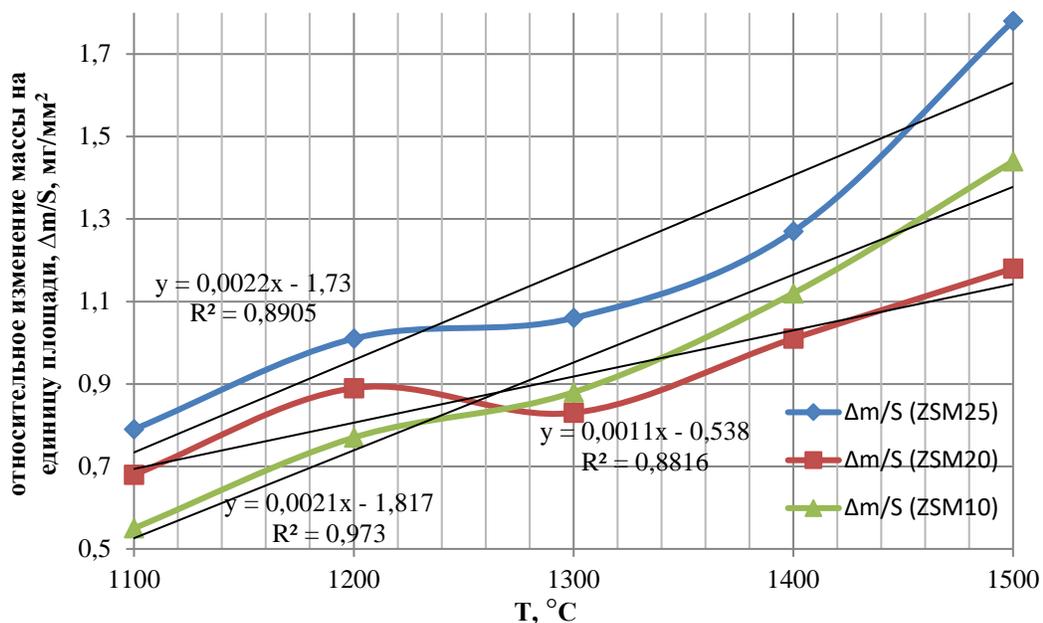


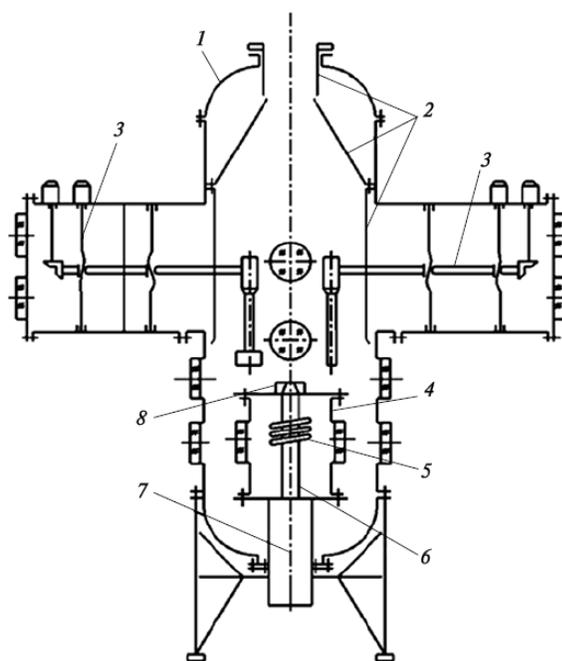
Рисунок 47 – Спрямление кривых зависимости относительного изменения массы на единицу площади от температуры испытания для ZSM25 – ZSM10

### 5.4.3 Газодинамические испытания покрытия системы $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ в потоке диссоциированной плазмы

Для оценки окислительной и термохимической стойкости образец состава (ZSM20), как показавший один из наилучших результатов при испытании на аппарате «мультиплаз 2500-м» при температуре 2000 °С и лучший при испытании в высокотемпературной печи в интервале температур 1100 – 1500 °С с выдержкой 1 ч при температуре испытания (скорость окисления 0,0011 мг/(мм<sup>2</sup>·с)), был испытан в высокоэнтальпийном потоке воздуха на высокочастотном плазматроне ВГУ-4.

#### 5.4.3.1 Описание установки и параметры испытаний

Основные элементы ВГУ-4 показаны на рисунке 48.

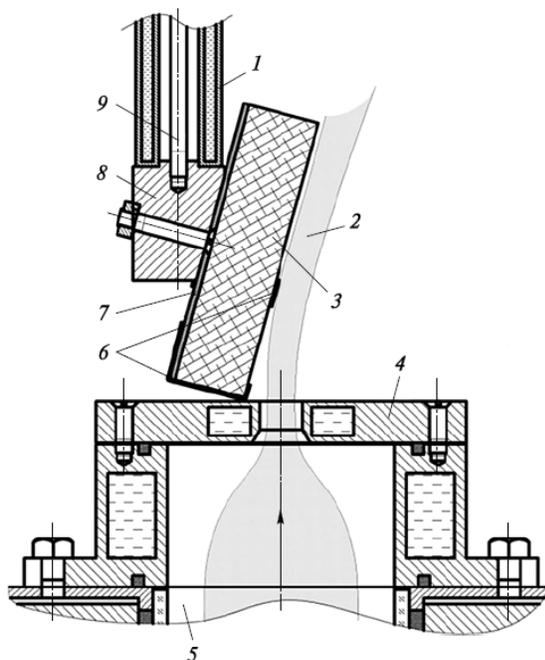


1 – барокамера; 2 – водоохлаждаемые экраны; 3 – устройства ввода-вывода образцов, моделей и датчиков; 4 – индукторная камера; 5 – индуктор; 6 – кварцевый разрядный канал; 7 – формирователь потока газа; 8 – сопло

Рисунок 48 – Принципиальная схема испытательной камеры установки ВГУ-4

Объектом исследования была пластина с указанным выше покрытием с размерами 50·50·10 мм, поэтому для ее испытаний было использовано щелевое сопло. Размер выходного

сечения сопла выбран 40·8 мм, так как при данном сечении достигается наиболее высокая плотность теплового потока на поверхности [158]. Из этих же соображений выбрана мощность генератора 70 кВт и задано давление в барокамере 100 гПа (0,1 атм) в течение первых 180 сек воздействия. Угол воздействия потока выбран 30° (при данном угле воздействия достигается наибольшая плотность потока, что показано на примере медных пластин в [159]). Ниже показана схема размещения образца.



1 – водоохлаждаемая державка; 2 – струя плазмы; 3 – испытываемый образец; 4 – водоохлаждаемое щелевое сопло; 5 – разрядный канал; 6 – монтажная скобка; 7 – монтажная пластина; 8 – угловая насадка; 9 – стяжная шпилька

Рисунок 49 – Схема размещения образца материала в эксперименте с использованием щелевого сопла:

Для регистрации температурного поля на лицевой поверхности образца и обнаружения в процессе испытания возможного появления зон локального перегрева и очагов разрушения использовали термовизор «Тандем VS-415U», для контроля давления в барокамере – датчики давления «Элемер АИР-20ДА/М2». Управление режимом испытаний осуществляли по данным пирометра спектрального отношения «Mikron M770S». При термовизионных измерениях температуры лицевой поверхности образца использовали предустановленное значение спектральной степени черноты 0,8 (на длине волны 0,9 мкм).

### 5.4.3.2 Результаты и обсуждение

Зависимости максимальной температуры на поверхности образца (розовая линия), средней температуры лицевой поверхности (красная линия), цветовой температуры в центре лицевой поверхности (синяя линия) от времени, а также давления в барокамере (зелёная линия) и мощности ВЧ-генератора плазмотрона по анодному питанию (чёрная линия) от времени приведены на рисунке 50.

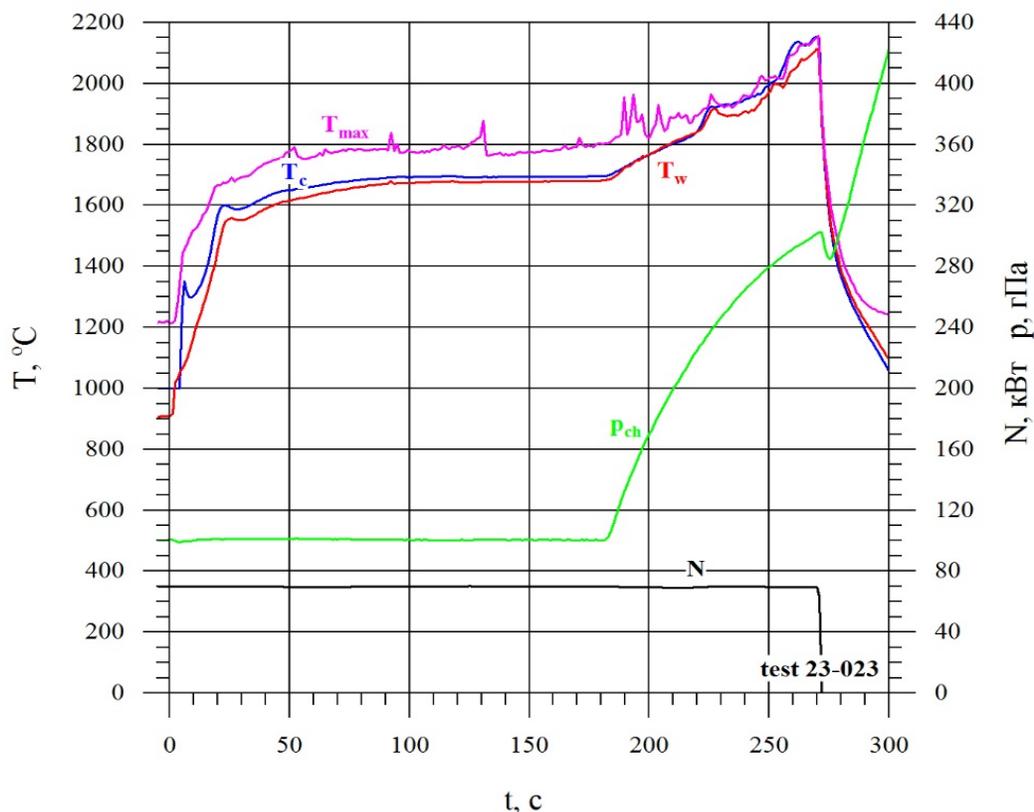
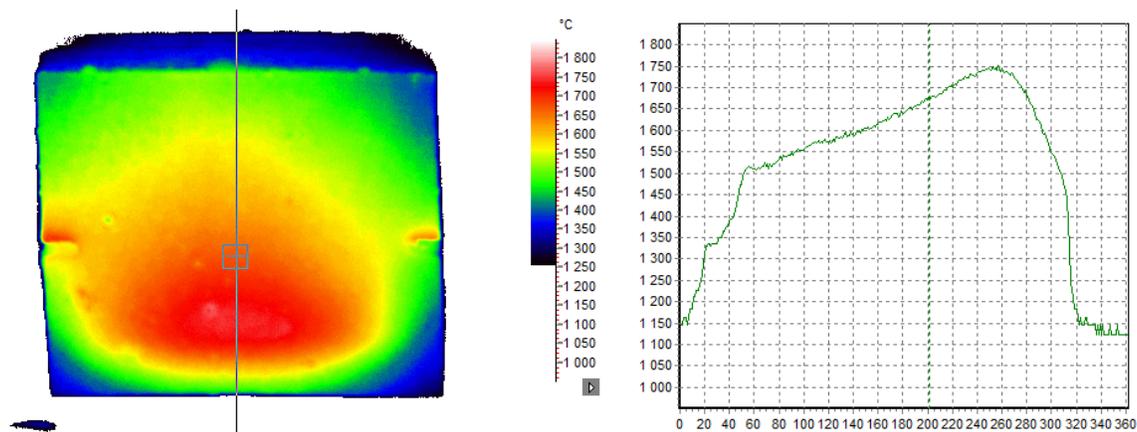
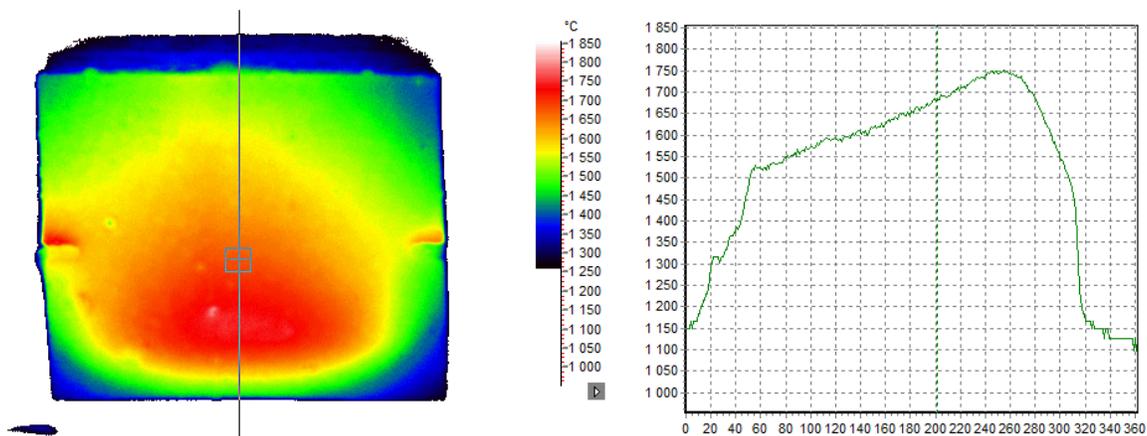


Рисунок 50 – Зависимости от времени основных параметров работы плазмотрона и температур поверхности, измеренных пирометром спектрального отношения и термовизором.

В течение первых 180 сек испытания при давлении в барокамере 100 гПа (0,1 атм) установившаяся температура поверхности не превышает 1700  $^{\circ}\text{C}$ . На рисунке 51 показано распределение температурного поля при данной температуре в разные моменты времени.



а) 100 сек



б) 180 сек

Рисунок 51 – Термоизображения поверхности образца в разные моменты времени

При 1700 °С поверхностный слой образца из карбида кремния находится на пределе своей работоспособности (по данным кинетики окисления), и в работу вступает непосредственно материал покрытия.

На рисунках ниже показана микроструктура и элементный состав области, в которой температура достигла не менее 1800 °С.

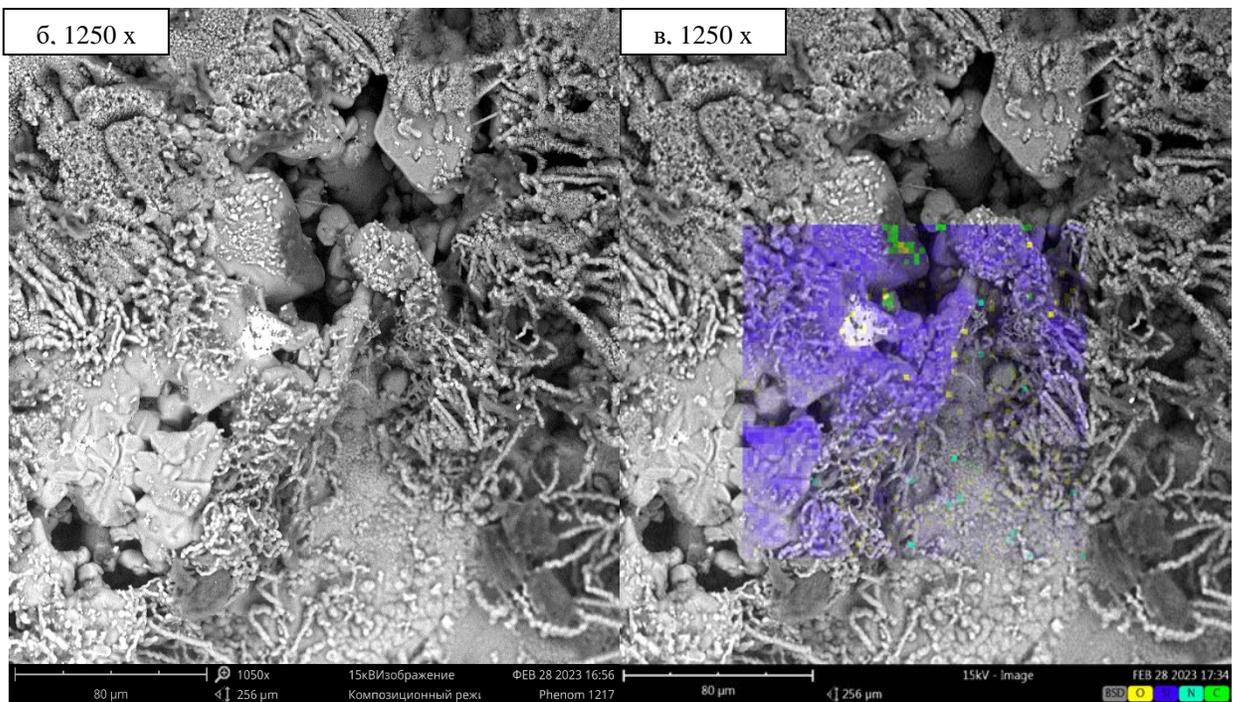
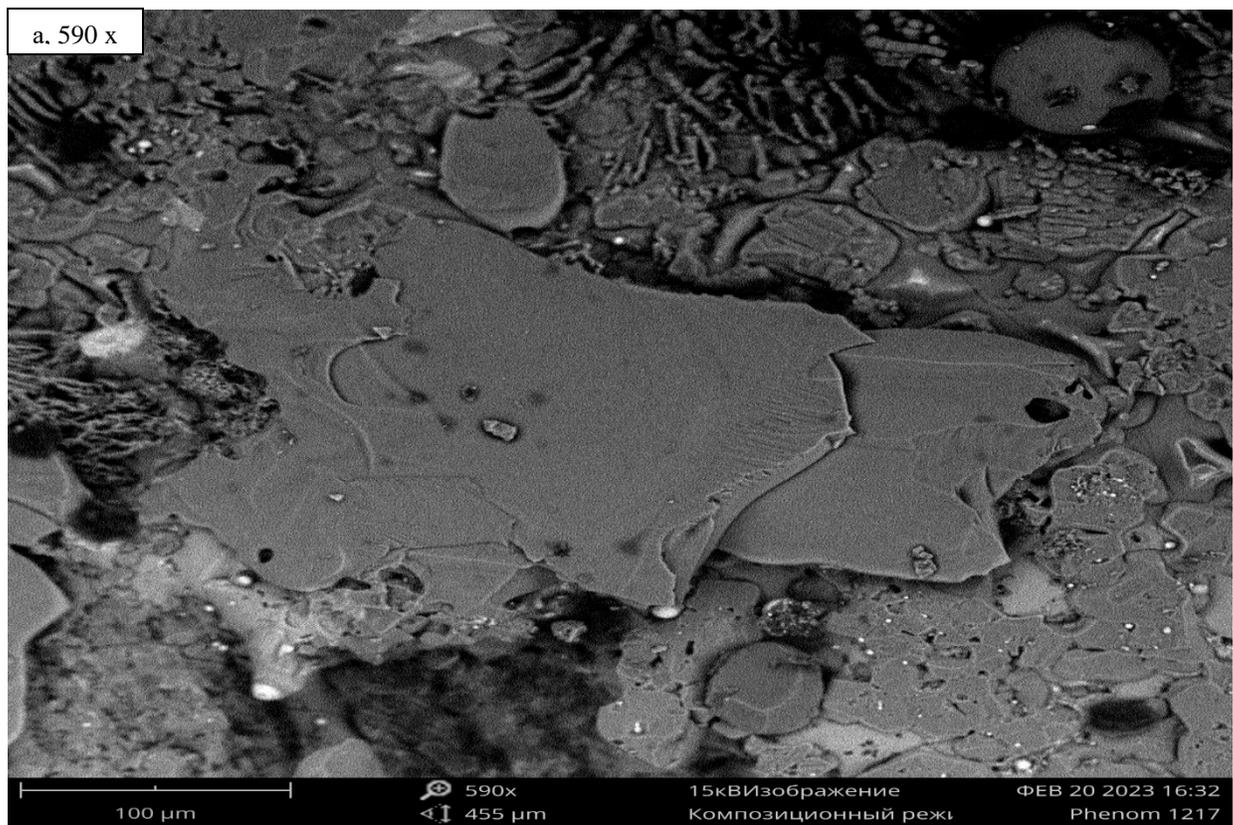


Рисунок 52 – СЭМ структуры (а, б) и ЭДС области (в) поверхности покрытия в области температур 1800 – 2000 °С

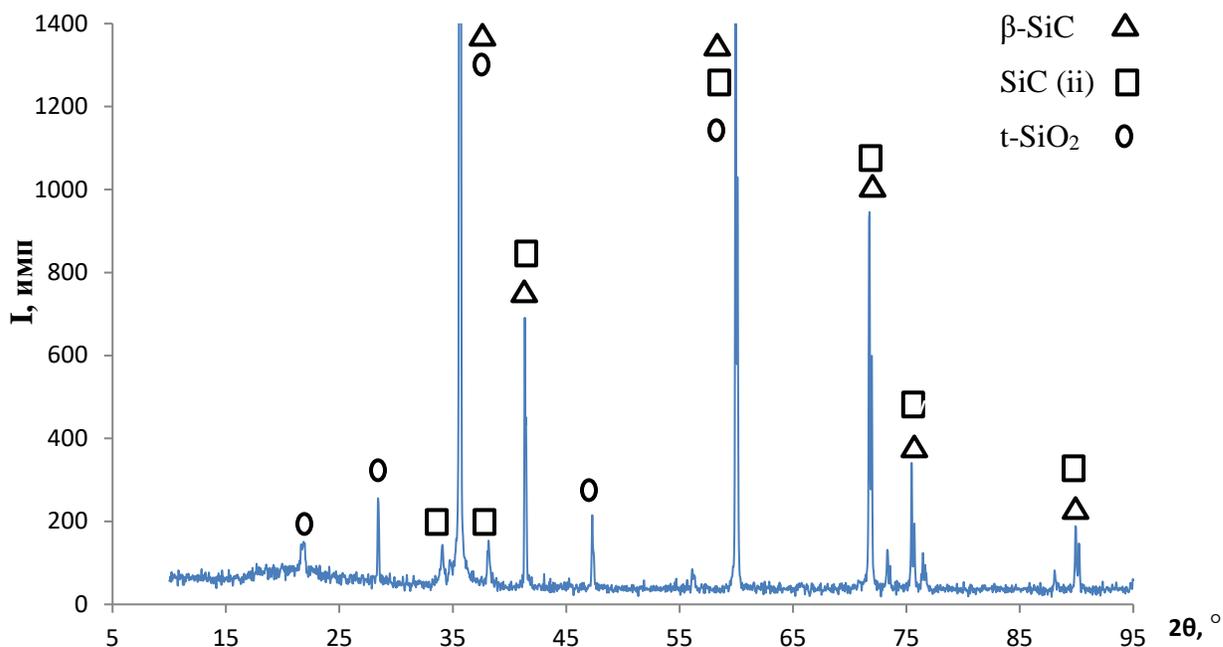
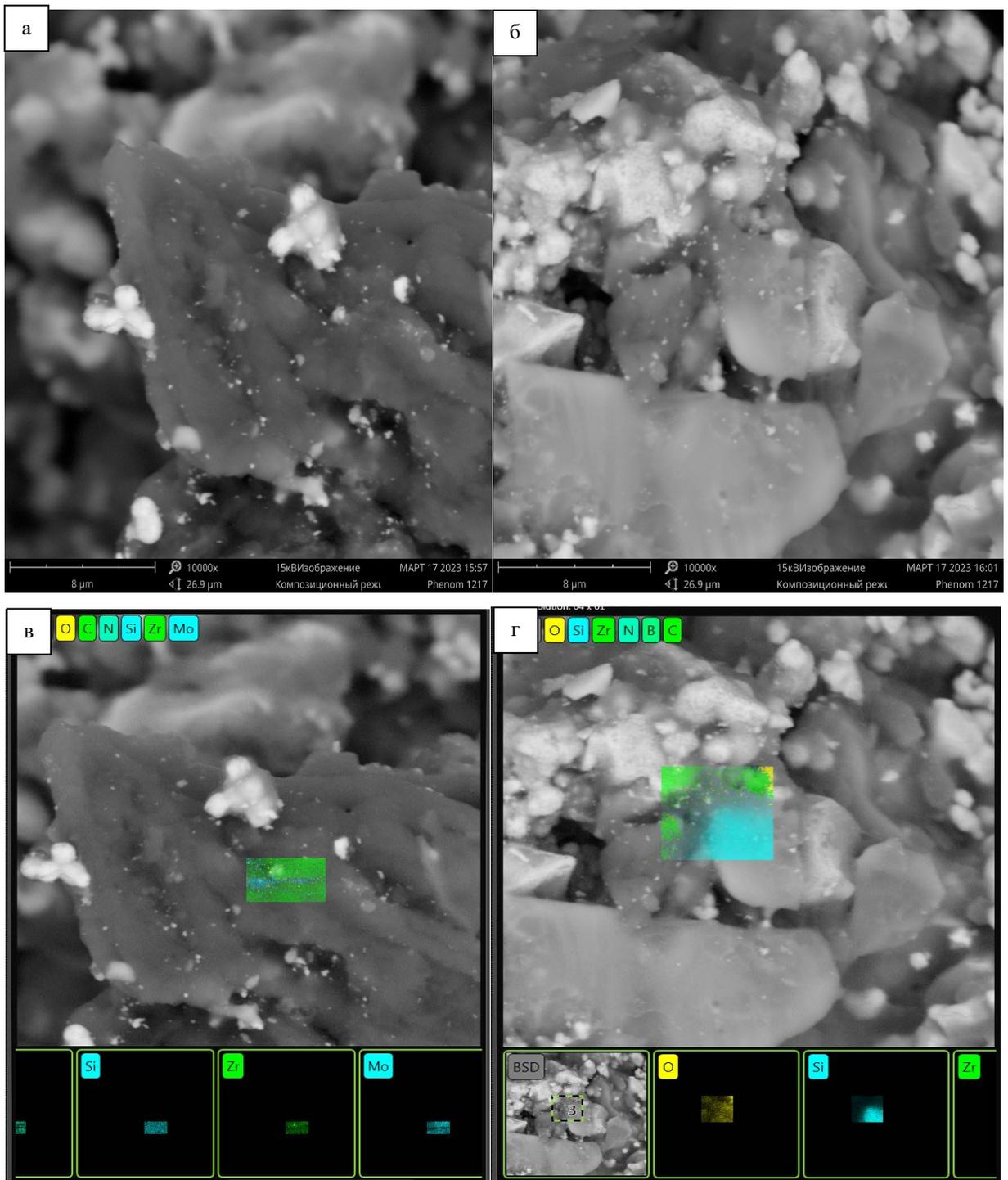


Рисунок 53 – Дифрактограмма поверхности материала после испытаний на жаростойкость (область температур приблизительно 1800 – 2000 °С по данным термовизора)

По данным РФА в этой зоне обнаружены следующие фазы:  $\beta$ -SiC, SiC (политип ii) и диоксид кремния. Т.е. происходит окисление карбида кремния по реакциям (5) и (6) (стр. 21) до диоксида кремния. Об этом свидетельствует образование на поверхности оксидных плёнок (рисунок 52 а).

Далее поверхность покрытия была сошлифована на шлифовально-полировальном станке TegraPol-31 компании Struers (Дания) на глубину приблизительно 40 мкм. Ниже рассмотрена структура и результаты анализа подповерхностной области.

Как видно, в двух различных областях (рисунок 54 в и г) обнаружены хаотично распределённые элементы: Zr, Si, C, O, Mo, N, B, которые при взаимодействии могут образовывать тугоплавкие стекла, что оправдано с точки зрения термодинамики. На поверхности видны налипающие друг на друга кристаллы и капли. Ниже на рисунке 57 приведены результаты фазового анализа области.



в) карта ЭДС области 1; г) карта ЭДС области 2

Рисунок 54 – СЭМ структуры области 1, 10000 х (а), области 2, 10000 х (б) и ЭДС этих областей (в и г) поверхности покрытия в области температур 1800 – 2000 °С

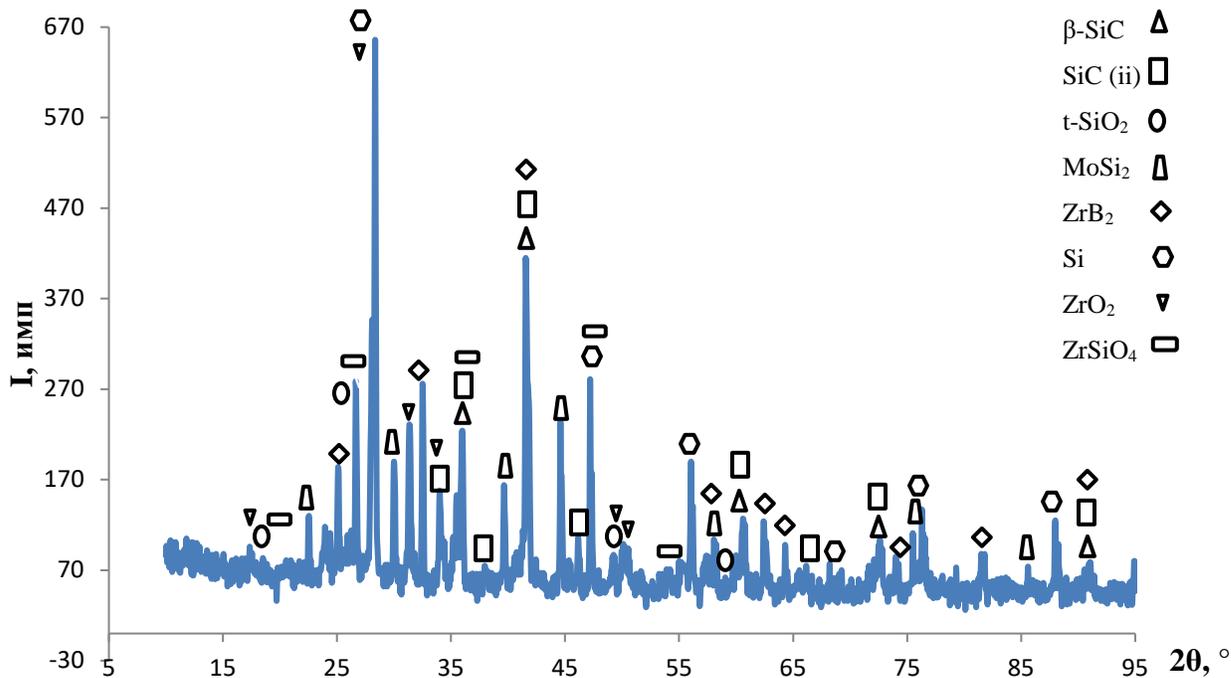


Рисунок 55 – Дифрактограмма подповерхностного слоя материала (глубина приблизительно 40 мкм) после испытаний на жаростойкость (область температур приблизительно 1800 – 2000 °С по данным термовизора)

По данным РФА обнаружены исходные фазы ( $\beta$ -SiC, SiC (политип ii), MoSi<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>), Si и оксидные фазы (ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>) и следы низших силицидов молибдена (Mo<sub>3</sub>Si, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>). В подповерхностном слое происходит частичное окисление исходных фаз покрытия (SiC, MoSi<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>) до оксидных фаз (SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>), которые при взаимодействии образуют ортосиликат циркония (циркон) по реакции (14) (стр. 53). Стоит отметить, что присутствие в большом количестве неокисленных исходных фаз говорит о замедлении диффузии кислорода вглубь покрытия благодаря полученному после силицирования карбиду кремния на поверхности материала. При этом дисилицид молибдена практически не окисляется (обнаружены только следы низших силицидов), в то время как диборид циркония преимущественно окисляется до диоксида циркония с испарением газообразного оксида бора (который может нарушать целостность оксидной плёнки), что согласуется с термодинамическими расчётами и данными других авторов.

Далее рассмотрена область на границе подложки и покрытия. Для этого сошлифовали поверхность приблизительно еще на 40 мкм.

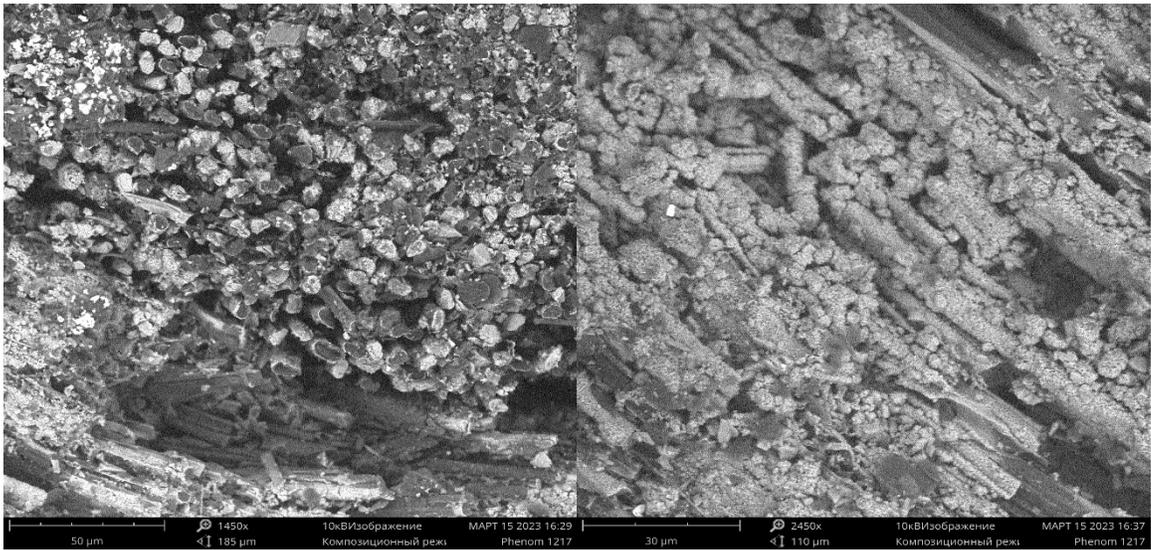


Рисунок 56 – СЭМ структуры областей 1, 1250 х (а) и 2, 1250 х (б) на границе покрытия и подложки в области температур 1800 – 2000 °С

Поверхность покрытия практически не претерпела изменений. Ниже представлены данные РФА.

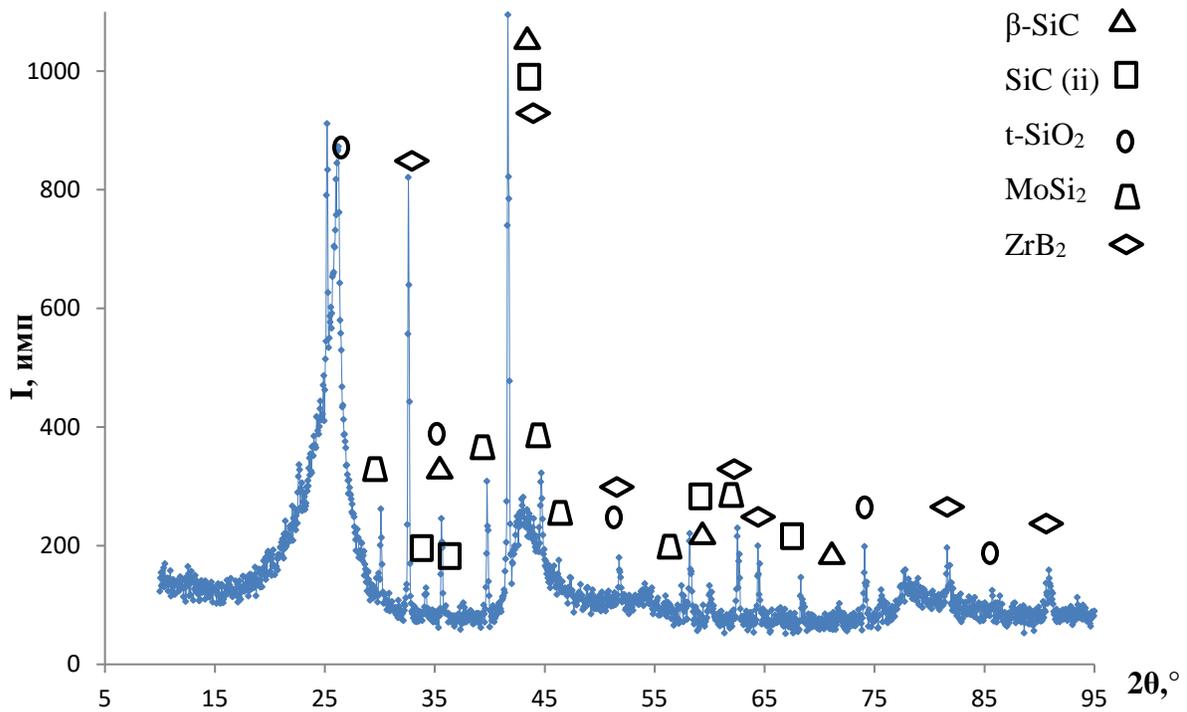


Рисунок 57 – Дифрактограмма внутренней поверхности покрытия после испытаний на жаростойкость

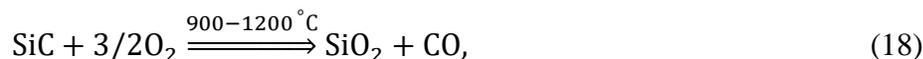
По данным РФА найдены следующие фазы: исходные фазы ( $\beta$ -SiC, SiC (политип ii), MoSi<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>) и диоксид кремния. Т.е. в глубине покрытия окисления практически не происходит – образующаяся стекловидная плёнка покрывает исходные фазы и тормозит дальнейшую диффузию кислорода непосредственно в материал основы.

На основе полученных результатов можно предложить многоуровневый механизм защиты от окисления, который заключается в образовании плёнки SiO<sub>2</sub>/ZrSiO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>.

### 5.5 Механизм многоуровневой защиты в покрытии системы ZrB<sub>2</sub> – MoSi<sub>2</sub> - SiC

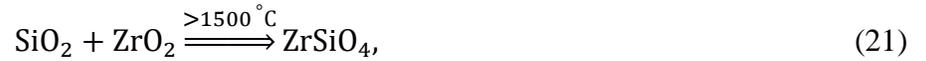
По результатам проведения газодинамических испытаний, анализа микроструктуры и данным РФА можно заключить, что окисление просилицированного материала с покрытием проходит на глубину 80 – 100 мкм при суммарной толщине покрытия приблизительно 150 мкм. Такое замедление диффузии кислорода вглубь материала находится на уровне работ [115,119] либо даже превосходит их (в работе Лифанова глубина окисленного слоя приблизительно 180 мкм). Полученный результат удаётся достигнуть за счёт того, что на поверхности материала после силицирования имеется фаза карбида кремния, а сам материал пронизан карбидной сеткой, как показано в п. 5.3.2, которая отвечает за рост физико-механических свойств и повышение термостойкости материала (показатель коэффициента термостойкости наивысший у составов ZSM25 и ZSM20, имеющих наиболее высокие физико-механические, теплофизические характеристики и показатели жаростойкости).

При воздействии высокоэнтальпийного потока диссоциированного воздуха поверхность материала по данным РФА покрывается плёнкой кремнезема по реакции



Это согласуется с данными в [82]. Также исследователями отмечается, что начиная с 1400 °С начинается фаза активного окисления, и нарушается сплошность стекловидной плёнки. В работу вступает прогревающийся материал покрытия. Диборид циркония окисляется до диоксида циркония, что совпадает с данными авторов в [131,132] и выше 1500 °С вступает в реакцию с кремнеземом, находящимся в состоянии расплава, который, в свою очередь, реагирует с оксидом бора, по реакциям





При этом по данным РФА в подповерхностном слое (материал покрытия) происходит преимущественное окисление диборида циркония, в то время как дисилицид молибдена практически не окисляется, что согласуется с работами [61 – 64, 69], в которых авторы говорят о высокой антиокислительной стойкости покрытий на основе дисилицида молибдена выше 1400 °С, и противоречит работам [65 – 68], в которых описано низкотемпературное окисление. Данное явление можно объяснить замедлением диффузии кислорода вглубь материала через поверхностный слой диоксида кремния.

Дальнейшая диффузия кислорода через плёнку  $\text{SiO}_2/\text{ZrSiO}_4$  по данным РФА приводит к образованию еще одного слоя диоксида кремния (по реакции (18)), что дополнительно замедляет диффузию кислорода.

Ниже на рисунке 58 схематично показана в разрезе структура материала до (рисунок 58 а) и после испытаний (рисунок 58 б).

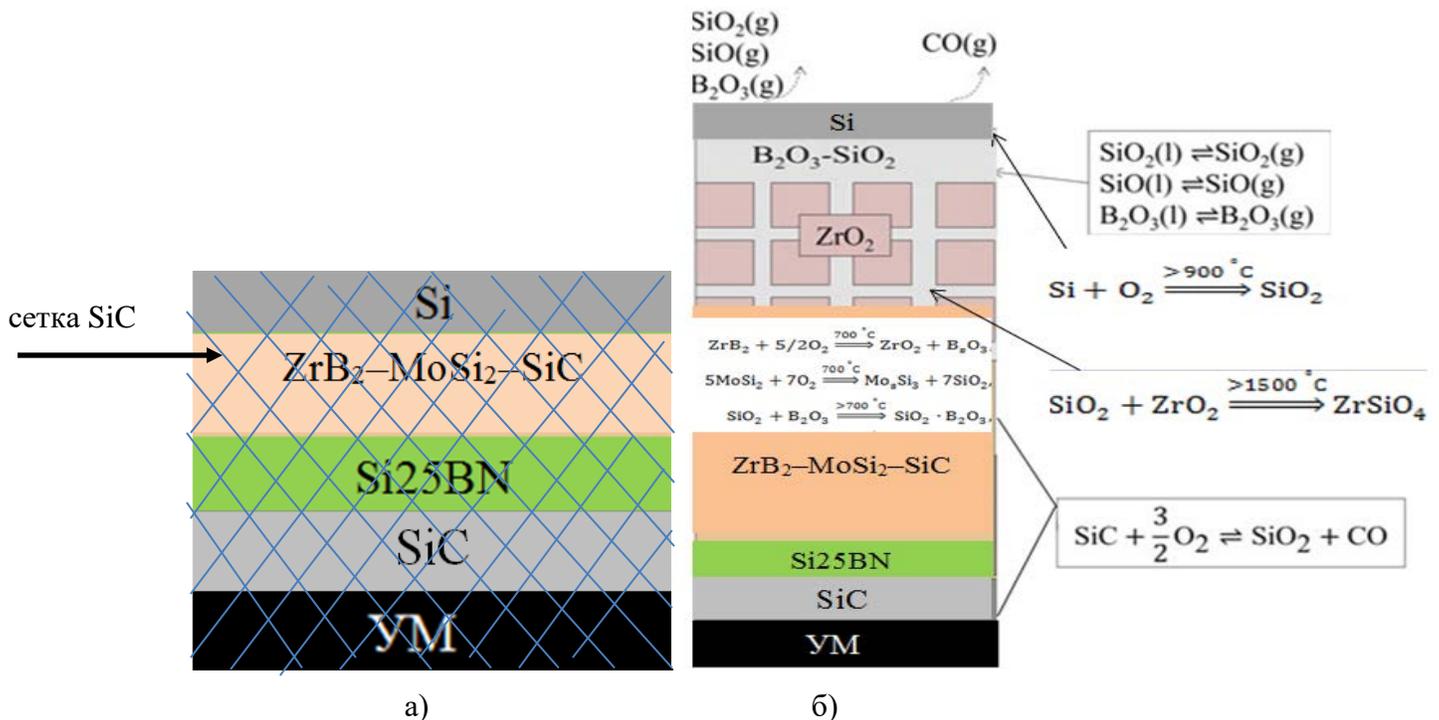


Рисунок 58 – Схематическое изображение структуры материала до (а) и после испытаний (б)

При этом карбидная фаза в матрице внутри защищаемого материала несёт в основном ответственность за рост физико-механических свойств, а уже потом за жаростойкость материала. Таким образом, материал покрытия за счёт многоуровневого механизма замедления диффузии кислорода обеспечивает защиту подложки от окисления.

## 5.6 Выводы по главе

Предложен механизм трехуровневой защиты УМ, заключающийся в образовании защитной плёнки оксида кремния на поверхности просилицированного УМ, затем плёнки  $ZrSiO_4/SiO_2$  в составе покрытия.

Обнаружено, что покрытие состава ZSM25 удовлетворительно работает при условиях оценочных испытаний на жаростойкость на аппарате «мультиплаз 2500-м» за счёт образования высоковязкой стеклоподобной плёнки ортосиликата циркония. При этом из испытанных на жаростойкость образцов данный состав имеет наиболее высокий показатель прочности на изгиб, превышающий в 3,5 раза прочность исходного углеродного материала.

Наилучшим по длительной жаростойкости является образец с покрытием состава ZSM20, имеющий наиболее низкие показатели по изменению массы на единицу площади и по скорости окисления.

Наилучшим комплексом физико-механических свойств (сочетание прочности на изгиб, твёрдости, ударной вязкости, теплопроводности) обладают образцы с покрытиями составов ZSM25, ZSM20. Основную роль в росте механических характеристик, как показало моделирование, играет карбидокремниевая сетка внутри материала, а жаростойкость материала определяется многоуровневым механизмом замедления диффузии кислорода.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены основные физико-механические свойства и показатели жаростойкости систем покрытий ( $\text{MoSi}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ ) и ( $\text{ZrB}_2 - \text{MoSi}_2 - \text{SiC}$ ) со сложной архитектоникой структуры и показано, что безоксидная система предпочтительнее ввиду отсутствия явления низкотемпературного окисления.

2. Предложен механизм защиты углеродного материала от окисления за счёт образования многоуровневой постоянно обновляющейся в процессе окисления стеклоподобной тугоплавкой пленки, залечивающей трещины.

3. Достигнуто увеличение прочности на изгиб образцов углеродного материала в 1,3 раза за счёт получения более плотного и прочного покрытия, нанесенного из суспензии с последующим горячим прессованием. Дополнительное силицирование материала суммарно увеличивает прочность в 2 – 3,5 раза.

4. На основе метода конечных элементов разработана математическая модель напряженно-деформированного состояния углеродного материала с покрытием на основе системы  $\text{ZrB}_2 - \text{MoSi}_2 - \text{SiC}$  в интервале соотношений  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 0 - 1$  (0 – 40 масс. %  $\text{MoSi}_2$  и 40 – 80 масс. %  $\text{ZrB}_2$ ), позволяющая для каждого конкретного случая спрогнозировать прочностные характеристики материала в зависимости от химического состава и заранее устанавливать режимы формирования материала с покрытием.

5. По результатам оценочных испытаний на жаростойкость выяснено, что покрытия  $\text{ZrB}_2$  (55 – 70) масс. % –  $\text{MoSi}_2$  (10 – 25) масс. % – 20 масс. %  $\text{SiC}$  успешно защищают материал подложки от окисления при воздействии на покрытие высокоэнтальпийного потока длительное время при 1500 °С и кратковременно при температуре выше 2000 °С.

6. На основе проведенных стендовых испытаний покрытия системы  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC} - \text{MoSi}_2$  на высокочастотном индукционном плазматроне ВГУ-4 в ИПМех им. Ишлинского при постоянной мощности 70 кВт в дозвуковом потоке диссоциированного воздуха при угле атаки 30°, давлении в барокамере от 100 до 300 гПа в течение 270 сек показано, что материал покрытия способен работать при температуре выше 2000 °С без разрушения 20 сек и длительно (250 сек) при температуре до 1850 °С.

7. На основе проведенных стендовых испытаний на сдвоенной установке высокоскоростного газопламенного и плазменного напыления НВП в режиме газопламенного пистолета в ООО «Технологические системы защитных покрытий» («ТСЗП») образцов углеродного материала (УМ) с покрытиями состава  $\text{MoSi}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  установлена их работоспособность при 2100 °С в течение 20 сек.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Oxidation-based materials selection for 2000 °C+hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience / Опека М.М., Talmy I.G., Zaykoski J.A. e.a. // Journal of Material Science. – 2004. – Vol. 39. – P. 5887 – 5904.
- 2 Effect of vacuum thermal cyclic exposures on the carbon/carbon composites / M.Zhang, K. Li, X. Shi e.a. // Vacuum. – 2015. – V.122. – P.236 – 242.
- 3 Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 3. – С. 261 – 271.
- 4 Zmij V., Rudenkyi S. Complex Protective Coatings for Graphite and Carbon-Carbon Composite Materials // Materials Sciences and Applications. – 2015. – Vol. 6. – No 1. – P. 879 – 888.
- 5 Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Е.Н. Каблов, Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева и др. // Российский химический журнал. – 2010. – № 1. – С. 20 – 24.
- 6 Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники / Е.Н. Каблов, Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева и др. // Стекло и керамика. – 2012. – № 4. – С. 7 – 11.
- 7 Окислительная стойкость СВС-керамики HfB<sub>2</sub>-SiC в различном интервале температур / А.Ю. Потанин, А.Н. Астапов, Ю.С. Погожев и др. // Сборник докладов 12-го международного симпозиума. в 2-х частях. – 2021. – С. 568 – 572.
- 8 The oxidation resistance of the heterophase ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> powders – derived coatings / A.N. Astarov, Y.S. Pogozhev, M.V. Zinovyeva e.a. // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 189. – P.109587.
- 9 Oxidation of HfB<sub>2</sub>-SiC ceramics under static and dynamic conditions / A.Y. Potanin, A.N. Astarov, Y.S. Pogozhev E.A. // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol.16. – P. 34 – 47.
- 10 Высокотемпературные теплозащитные, керамические и металлокерамические композиционные материалы для авиационной техники нового поколения / Ю.А. Балинова, Д.В. Гращенков, А.А. Шавнев и др. // Вестник Концерна ВКО «Алмаз – Антей». – 2020. – № 2. – С. 83 – 92.
- 11 Е.Н. Каблов, С.А. Мубояджян. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Сборник «Авиационные материал и технологии. М.: ВИАМ. – 2012. – С. 60 – 70.

- 12 Получение конструкционной керамики в системе  $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2$  свободным спеканием / М. Марков, С. Орданьян, С. Вихман и др. // Новые огнеупоры. – 2019. – № 8. – С.34 – 37.
- 13 Щурик А.Г. Искусственные углеродные материалы. Пермь, 2009, 342 с.
- 14 Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Инжиниринг, 2003, 560 с.
- 15 Углерод-углеродные композиционные материалы / Ю.Г. Бушуев, М.И. Персин, В.А. Соколов. М.: Металлургия, 1994, 128 с.
- 16 Солдатов А.П., Паренаго О.П. Модификация неорганических мембран нанокристаллитами углерода // Рос. хим. журнал. – 2006. – № 1. – С. 60 – 63.
- 17 Пат. SU 1694475 A1, МПК<sup>51</sup> С 01 В 31/04. Способ осаждения пироуглерода из газовой фазы / Гланц Б.А., Звягин Ю.В., Лебедев А.Г. и др.; заявл. 09.26. 89; опубл. 30.11.91, Бюл. № 44. – 19 с.
- 18 Особенности постановки и решения задач оптимизации структуры и состава пространственно-армированных углерод-углеродных и углекерамических композитных конструкций ракетной техники / А.А. Смердов, С.В. Тащилов, К.А. Пономарев и др. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». – 2012. – С. 137 – 147
- 19 Меламед А.Л., Проценко А.К., Корчинский Н.А. Разработка и исследование армированных углеродных материалов с керамической защитой от окисления в воздушных потоках / С.А. Колесников, И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61. – Вып. 11. – С. 67 – 80.
- 20 Задорожный И.В. Разработка термостойких композиционных материалов на основе карбида кремния: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2009. – 164 с.
- 21 Formation of carbide coatings on Nicalon fiber by gas phase transport reactions/ Baklanova N.I., Kulyukin V.N., Korchagin M.A. e.a. // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 1998. – Vol. 6. – No.1. – P. 15 – 20.
- 22 The Chemistry, Morphology, Topography of Titanium Carbide Modified Carbon Fibers/ Baklanova N.I., Zaitsev B.N., Titov A.T. e.a. // Carbon. – 2008. – Vol. 46. – No.2. – P. 261 – 271.
- 23 Protective Ceramic Multilayer Coatings for Carbon Fibers/ Baklanova N.I., Zima T.M., Boronin A.I. e. a. // Surface and Coatings Technology – 2006. – Vol. 201. – No.6. – P. 2313 – 2319.
24. Development of X-43A Mach 10 leading edges / Ohlhorst C. W., Glass D. E., Bruce W. E. e. a. // 56th International Astronautical Congress of the International Astronautical Federation, the International Academy of Astronautics, and the International Institute of Space Law, International Astronautical Congress (IAF), – 2006. – P. 1 – 9.

- 25 Johnson S.M. Ultra High Temperature Ceramics: Application, Issues and Prospects // 2nd Ceramic Leadership Summit. – Baltimore. – August 3, 2011. – P. 10.
- 26 Симоненко Е. П. Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния: дис. ... докт. хим. наук. – М., 2016. – 550 с
- 27 Squire T.H., Marschall J. Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – No.11. – P. 2239 – 2251.
- 28 Scott C. D. Wall Catalytic Recombination and Boundary Conditions in Nonequilibrium Hyper-Sonic Flows // Progress in Scientific Computing. – 1992. – Vol. 8/9. – P. 176 – 250.
- 29 Астапов А. Н. Разработка высокотемпературных защитных покрытий на углеродсодержащие композиционные материалы применительно к особо теплонагруженным элементам конструкций авиакосмической и ракетной техники: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2011. – 207 с.
- 30 А. Ф. Пантелеенко. Сравнение адгезионных свойств покрытий из самофлюсующихся и несамофлюсующихся порошков на основе сталей аустенитного класса, нанесенных плазменным напылением // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. – 2020. – № 2. – С. 32 – 38.
- 31 Gogta S., Cem F. Development of Nano- ZrO<sub>2</sub> reinforced self-flowing low and ultra-low cement refractory castables // Theses and dissertations. – 2012. – Vol. 51. – No 1. – P.74 – 77.
- 32 Kingery W.D. Factors affecting of thermal stress resistance ceramic materials. – American Ceramic Soc. – 1955. – Vol. 38. – No 1. – P. 3 – 15.
- 33 Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. М.: Metallurgy, 1963. – 398 с.
- 34 Influence of the porosity of C/C on the characterization of C/C-SiC composite prepared by reactive melt infiltration method / J. Wang, Z. Jin, M. Lin e.a. // Material science forum. – 2009. – No 620 – 622. – P. 371 – 374.
- 35 Получение и свойства фрикционных углерод-керамических материалов класса C/SiC / Е.И. Крамаренко, В.В. Кулаков, А.М. Кенигфест и др. // Известия самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – № 3, 4. – С. 759 – 764.
- 36 Processing of porous C/SiC via «inner siliconization» / J. Mentz, M. Muller, H.P. Buchkremer e.a. // Carbon conference. – USA. – 2001.
- 37 Швецов А.А. Исследование взаимодействия углерода с расплавом кремния в процессе получения силицированного графита: дис. ... канд. тех. наук. М. – 2018. – 246 с.
- 38 Krenkel W. Applications of fibre reinforced C/C-SiC ceramics // Cfi/Ber. DKG. 2003. – No 8. – P. 31 – 37.

- 39 The morphology and mechanism of formation of SiC in C/C-SiC composites fabricated by liquid silicon infiltration / X. Peng, L. Zhuan, Z. Zi-bing and e.a. // Ceramic processing research. – 2010. – Vol. 11. – No 3. – P. 335 – 340.
- 40 Тюменцев В.А. Фазообразование в процессе старения кремнеуглеродного композиционного материала / В.А. Тюменцев, Ш.Ш. Ягафаров, А.А. Фотиев и др. // Журнал неорганической химии. – 1991. – №7. – С. 1874b – 1876.
- 41.Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. – М.: Металлургия, 1977. – 216 с.
- 42 Effect of alloying elements on carbon solubility in liquid silicon equilibrated with silicon carbide / K. Yanaba, Y. Matsumura, T. Narushima e.a. // Mater. Trans. JIM. – 1998. – Vol. 38. – No 8. – P. 819 – 823.
- 43 Effect of graphitization on microstructure and tribological properties of C/SiC composites prepared by reactive melt infiltration / G. Jiang, J. Yang, Y. Xu e.a. // Composites Science and Technology. 2008. – No 68. – P. 2468 – 2473.
- 44 Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Инжиниринг, 2003. – 560 с.
- 45 Linus U.J.T., Singh M. High-temperature oxidation behavior of reaction-formed silicon carbide ceramics // J. Mater. Res. – 1995. – Vol. 10. – No 12. – P. 3232 – 3240.
- 46 A Perspective on Plasma Spray Technology/ Vardelle A., Moreau C., Nickolas J. e.a. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2015. – Vol.35 – P. 491 – 509.
- 47 Atmospheric Plasma Spray Processes: From Micro to Nanostructures / Miranda F., Caliarì F., Essiptchouk A. e.a // Atmospheric Pressure Plasma. – P. 1 – 15.
- 48 Абраимов Н.В. Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин. – М.: Машиностроение, 1993, 336.с.
- 49 Милович Ф.О. Структура и механические свойства кристаллов  $ZrO_2$  частично стабилизированных  $Y_2O_3$ : дис. ... канд. тех. наук. М. – 2013. – 111 с.
- 50 Growth kinetics of tetragonal and monoclinic  $ZrO_2$  crystallites in 3 mol % yttria partially stabilized  $ZrO_2$  (3Y-PSZ) precursor powder / Kuo, C. Wei, K. Chan e.a. // Journal of Alloys and compounds. – 2014. – Vol. 592. – P. 288 – 295.
- 51 Simulation of the influence of the interface roughness on the residual stresses induced in  $(ZrO_2 + Y_2O_3) + NiAl$ -type composite coatings deposited on Inconel 713C / T. Bolek, R. Siteka, J. Sienkiewicz e.a. // Vacuum. – 2016. – V. XXX. – P. 1 – 8.
- 52 Пат. 2499078 Российская Федерация, МПК<sup>8</sup> C 23 C 4/08, C 23 C 4/10, C 23 C 4/12. Способ получения эрозионно-стойких теплозащитных покрытий / Сайгин В. В., Сафронов А. В., Тишина

Г. Н.; заявитель и патентообладатель ОАО «Композит». — № 2012130369/02; заявл. 17.07.12; опубл. 20.11.13, Бюл. № 32

53 Influence of-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on sintering and grain growth behaviour of 8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilised cubic zirconia (c-ZrO<sub>2</sub>) / S. Tekeli, M. Erdogan, B. Aktas e. a. // *Ceramics International*. – 2004 – Vol. 30. – P. 2203 – 2209.

54 Characterization of the thermal conductivity of EB-PVD ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings with a pulsed thermal imaging method / B. Jang, J. Sun, S. Kim e.a. // *Surface & Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 207. – P. 177 – 181.

55 Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> system / V. Sevastyanov, E. Simonenko, N. Simonenko e.a. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. XXX. – P. 1 – 10.

56 Influence of modifying additives on the phase stability and resistance to oxidation of coatings based on stabilized zirconium dioxide and a carbon carbon-carbon composite material / D.Yu. Sinitsyn, V.N. Anikin, S.A. Eremin e. a. // *Nanomechanics Science and Technology. An International Journal*. – 2016. – Vol. 7. – № 4. – P. 1 – 23.

57 Preparation of dense nanocrystalline Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic by microwave plasma sintering / Q. Zhen, R. Noelle, M. Girish e.a. // *Materials Science and engineering*. – 2007. – Vol. 444. – P. 130 – 137.

58 The effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the microstructure and room temperature mechanical properties of t-ZrO<sub>2</sub> / B. Nilüfer, H. Gokçe, F. Muh e.a. // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – No 8. – P. 9443 – 9447.

59 Thermal cycling and reactivity of a MoSi<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composite designed for self-healing thermal barrier coatings / F. Nozahic, D. Monceau, C. Estournès e.a. // *Materials Design*. – 2016. – Vol. 94. – P. 444 – 448.

60 Itoh T. Formation of polycrystalline zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) from amorphous silica and amorphous zirconia // *Journal of Crystal Growth*. – 1992. – Vol. 125. – P. 223 – 228.

61 Получение и физико-механические свойства оксидно-силицидных покрытий на молибдене / С.В. Литовченко, В.М. Береснев, В.А. Чишкала и др. // *ФИП*. – 2013. – № 4. – С.393 – 405.

62 Силицидные покрытия на молибдене: получение, структура, свойства / С.В. Литовченко, В.М. Береснев, А.А. Дробышевская и др. // *ФИП*. – 2012. – Vol. 10 – № 2. – С.110 – 137.

63 SiC–MoSi<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub> coating to protect C/C composites against oxidation / Q. G. Fu, J. P. Zhang, Z.Z. Zhang. e.a. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – Vol. 23. – P. 2113 – 2117.

64 Плазменные методы формирования износостойких покрытий элементов тепловых двигателей и электроустановок / Л.Н. Лесневский, Л.Ю. Лежнев, М.А. Ляховецкий // Вестник научно-технического развития. – 2015. – № 10. – С. 31 – 43.

65 Кинетические особенности окисления молибдена и вольфрама в атмосфере воздуха на начальных стадиях процесса / В.П. Горшунова, Т.Н. Цветкова // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2008. – № 2. – С. 66 – 68.

66 Алькенова А.Б. Разработка технологических основ переработки медно-молибденовых кеков: дис...на соискание степени доктора философских наук. – К., 2015. – 90 с.

67 P. Ritt, R. Sakidja, J.H. Perepezko, Mo–Si–B based coating for oxidation protection of SiC-C composites // Surface and Coating Technologies. – 2012. – Vol. 206. – P. 4166 – 4172.

68 A MoSi<sub>2</sub>-SiOC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC anti-oxidation coating for C/C composites prepared at relatively low temperature / Fang-xu Niu e. a. // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. P. 3238 –3245.

69 Knittel S., Mathieu S., Vilasi M. The oxidation behaviour of uniaxial hot pressed MoSi<sub>2</sub> in air from 400 to 1400 °C // Intermetallics. – 2011. – Vol. 19. – P. 1207 – 1215.

70 Lohfeld S., Schütze M. Oxidation behaviour of particle reinforced MoSi<sub>2</sub> composites at temperatures up to 1700°C. Part I: Literature review // Materials and Corrosion. – 2005. – Vol. 56. – P. 93 – 97.

71 Z. Wang, P.Z. Feng, Effects of raw materials on synthesis, microstructure and properties of MoSi<sub>2</sub>-10 vol. % SiC composites / Q. Lu, G.-M. Zhu, X.H. Wang e.a. // Transactions of Indian Ceramic Society. – 2016. – Vol.75. – P 33-39.

72 Synthesis, microstructure and properties of MoSi<sub>2</sub>-5 vol. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites / J.D. Wang, P.Z. Feng, J. Niu e.a. // Ceramics International. – 2014. – Vol. 10. – P. 16381–16387.

73 High-temperature oxidation and ablation behavior of plasma sprayed LaB<sub>6</sub> – MoSi<sub>2</sub> – TiB<sub>2</sub> composite coating / ChangcongW., Kezhi Lia., Qinchuan H. e.a. // Materials & Design. – 2016. – Vol. 152. – P. 40 – 53.

74 D Yi, C. Li. MoSi<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> composites – fabrication, microstructures and properties // Materials Science and Engineering. – 1999. – Vol. 261. – P. 89 – 98.

75 Ballóková B., Hvizdoš P., Besterci M. Microstructure and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>–reinforced MoSi<sub>2</sub> matrix composites // Int. J. Materials and Product Technology. – 2005. – Vol. 22. – No.4. – P. 322 – 327.

76 Microstructure, properties and toughening mechanisms of MoSi<sub>2</sub>@ZrO<sub>2</sub> core shell composites prepared by spark plasma sintering/ Zhang J., Wang Z., Luo J. e.a. // *Materials Characterization*. – 2023. – Vol. 195. – P. XXX – XXX.

77 Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов / О. Сорокин, Д. Гращенков, С. Солнцев и др. // *Научно-технический журнал «ТРУДЫ ВИАМ»*. – 2014. – № 6. – С. 1 – 14.

78 Ultra-Carbon Co. Pyrobond PB 1300 Silicon Carbide Converted Graphite. – Каталог фирмы Ultra-Carbon Co., 1982. Ultra-Carbon Co. PT - 444/ Syntax. Silicon Carbide Coated Graphite. – Каталог фирмы Ultra-Carbon Co., 1982.

79 Пат. 2339574 Российская Федерация, МПК<sup>8</sup> С 01 В 31/36, В 82 В 3/00. Способ получения высокодисперсного карбида кремния / Севостьянов В. Г., Павелко Р.Г., Симоненко Е.П.; заявитель и патентообладатель Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. — № 2007105126/15; заявл. 12.02. 07; опубл. 27.11.08.

80 Газофазное осаждение карбида кремния из метилсилана при относительно низких температурах и давлениях / А.В. Лахин, Е.А. Богачев, А.В. Манухин и др. // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 2006. – № 1. – С. 55 – 58.

81 Житнюк С.В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированного добавками эвтектических составов: дис...канд. техн. наук. – М., 2015. – 174 с.

82 Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC / Ю.Е. Лебедева, Н.В. Попович, Л.А. Орлова и др. // *Труды ВИАМ*. – 2013. – № 2. – С. 1 – 11.

83 Повышение огнеупорности углеродных композиционных материалов применением жаростойких керамических покрытий / Г.А. Кравецкий, В.В. Родионова, С.А. Колесников и др. // *Новые огнеупоры*. – 2008. – № 3. – С. 56 – 70.

84. Suppression of through-the-thickness cracks in SiC coating on C/C composites / Н. Hiroshi, А. Taku, Н. Taku e.a. // *Composites interfaces*. – 2001. – No.5, 6. – P. 425 – 442.

85. Пат. 2034813 РФ. Композиционный материал / А.В. Емяшев, В.И. Костиков, С.А. Колесников и др. / Бюл. 1995. – № 1. – С. 4.

86 Justin J., Jankowiak A. Ultra-high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability // *Handbook of advanced ceramics*. – 2011. – Vol. 3. – No 1. – P.1 – 11.

87 Research of oxidation-protective coatings for carbon-carbon composites / О. Li, С. Fu, С. Huang e a. // *Carbon letters*. – 2005. – Vol. 6. – No 2. – P.20 – 31.

88 Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов / О.Ю. Сорокин, Д.В. Гращенков, С.С. Солнцев и др. // *Труды ВИАМ/ ФГУП ВНИИ авиационных материалов*. – 2014. – № 6. – С. 8.

89 Effect of SiC Content on the Ablation and Oxidation Behavior of ZrB<sub>2</sub>-Based Ultra High Temperature Ceramic Composites / P. Hu, K. Gui, Y. Yang e.a. // *Materials*. – 2013. – Vol. 6. – No 1. – P. 1730 – 1744.

90 Pat. 2006284352 A1 US. High temperature oxidation resistant material for spacecraft, hot structure part, spacecraft, and method for producing high temperature oxidation resistant material for spacecraft / Oguri Kazuyuki, Sekigawa Takahiro // 27.12.06.

91 The ZrO<sub>2</sub> formation in ZrB<sub>2</sub>/SiC composite irradiated by laser / Loing Liu, Zhuang Ma, Zhenyu Yan e.a. // *Materials*. – 2015. – Vol. 8. – P. 8745 – 8750.

92 Toward oxidation resistant ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra-high temperature ceramics / Eakins, E.; Jayaseelan, D.D.; Lee, W.E e.a. // *Metall. Mater. Trans. A*. – 2011. – Vol. 42. – P. 878 – 887.

93 Житнюк С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники // *Защитные и функциональные покрытия*. – 2018. – № 8. – С. 81 – 88.

94 Sciti D., Brach M., Bellosi A. Oxidation behavior of a pressureless sintered ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> ceramic composite // *Journal of Material Research* – 2005. – Vol. 20. – No.4. – P. 922 – 930.

95 Preparation of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> high oxygen resistant coating using nonequilibrium state powders by self-propagating high-temperature synthesis / Zhang M., Ren X., Zhang M. e.a. // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2021. – Vol. 10: – P. 1011 – 1024.

96 Stelmakh L. S. and Stolid A. M. Macrorheological Theory of High-Temperature Deformation of Powder Materials under SHS Compaction // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1997. – Vol. 17. – P. 453 – 456.

97 Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. и др. – М.: Изд. дом «МИСиС», 2011. – 377 с.

98 Self-propagating high-temperature synthesis of nanocomposite ceramics TaSi<sub>2</sub> – SiC with hierarchical structure and superior properties/ Vorotilo S., Levashov E., Kurbatkina V, e.a. // *Journal of European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38: – P. 433 – 443.

99 Combustion synthesis of high-temperature ZrB<sub>2</sub> – SiC ceramics/ Iatsyuk I., Pogozhev Y., Levashov E e.a. // *Journal of European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38: – P. 2792 – 2801.

100 Кадырметов А. М. Исследование процессов плазменного нанесения и упрочнения покрытий и пути их управления качеством // *Научный журнал КубГАУ*. – 2012. – № 81. С. 350 – 367.

101 Юрьева А.В. Магнетронная распылительная система с жидкофазной мишенью // *Современные научные исследования и инновации*. – 2015. – № 4. – С.112 – 116.

102 Баланс энергии на катодном узле магнетронной распылительной системы с жидкофазной мишенью / А. Юрьева, О. Степанова, Г. Блейхер и др. // Известия ВУЗов. Физика. – 2014. – № 3. – С. 276 – 280.

103 Lakhwinder S., Chawla V. A Review on Detonation Gun Sprayed Coatings // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2012. – Vol.11. – No 2. – P. 243 – 265.

104 Кудинов В. В., Бобров Г. В. Нанесение покрытий напылением: Теория, технология и оборудование: Учебник для металлургических и машиностроительных специальностей вузов. / Под ред. Б. С. Митина. – М.: Металлургия, 1992.

105 О возможности использования технологии «холодного» газодинамического напыления теплопроводного порошкового материала для обеспечения теплового контакта между элементами конструкции / А.А. Басов, М.А. Клочкова, И.Д. Махин и др. // Космическая техника и технология. – 2014. – № 3. – С.64 – 70.

106 Effect of heat treatment on the microstructure and phase composition of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> Coating / Novikov V., Kovaleva M., Goncharov I. // Coatings. – 2019. – Vol. 9. – P. 779.

107 Плотникова А.С. Закономерности гетерогенных взаимодействий при синтезе реакционно-связанных защитных покрытий для углеродных материалов // I Междисциплинарная школа-семинар «Химия неорганических материалов и наноматериалов» – М., 2006. – С. 28 – 31.

108 Ablation behavior of rare earth La-modified ZrC coating for SiC-coated carbon/carbon composites under an oxyacetylene torch / Jia Y., Li H., Feng L. e. a. // Corrosion Science. 2015.– Vol.104. – P. 61 – 70.

109 Прямилова Е.Н., Пойлов В.З. Термохимическая стойкость керамики на основе боридов циркония и гафния // Вестник ПНИПУ. – 2014. – № 4. – С. 55 – 66.

110 Портнова Е.Н. Получение ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборидов циркония и гафния: дис...канд. техн. наук. – М., 2016. – 137 с.

111 Коловертнов Д.В. Процессы окисления стеклокерамических композиций на основе боридов циркония и кремнийсодержащих соединений: дис. ... канд. хим. наук. СПб. – 2012. – 215 с.

112 Процессы окисления композиции кремний-бор-борид циркония в интервале температур 1000–1300 °С / И.Б. Баньковская, И.А. Васильева, Д.В. Коловертнов // Физика и химия стекла. – 2012. Т. 38. – №3.

113 Пат. 2082694 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 04 В 35/52, С 04 В 41/87. Способ получения защитных покрытий на материалах и изделиях с углеродсодержащей основой / Родионова В.В., Кравецкий Г.А., Шестакова Н.М. и др.; заявитель и патентообладатель Гос.

науч.-исслед. ин-т конструкционных материалов на основе графита. — № 92012719/03 ; заявл. 18.12.92; опубл. 27.06.97.

114 Бардин Н.Г. Жаростойкие покрытия для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов: дис...канд. техн. наук. – М., 2020. – 145 с.

115 Лифанов И.П. Разработка жаростойких покрытий на основе системы  $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$  для обеспечения работоспособности жаропрочных углеродсодержащих материалов в скоростных высокоэнтальпийных потоках газов: дис...канд. техн. наук. – М., 2019. – 175 с.

116 Астапов А.Н., Лифанов И.П. Исследование параметров процесса обжига шликерных слоев при формировании защитных покрытий // Сборник материалов VII Международного научного семинара «Динамическое деформирование и контактное взаимодействие тонкостенных конструкций при воздействии полей различной физической природы» – 2018. – С. 10 – 12.

117 Исследование интервалов плавления гетерофазных порошковых систем  $Zr-Si-ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$  и  $Zr-Si-HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$  / Погожев Ю. С., Санин В. В., Зиновьева М. В. и др. // Сборник докладов 12-го Международного симпозиума. В 2-х частях. – Минск – 2021. – С. 564 – 568.

118 Плазменные методы формирования износостойких покрытий элементов тепловых двигателей и электроустановок / Л.Н. Лесневский, Л.Ю. Лежнев, М.А. Ляховецкий // Вестник научно-технического развития. – 2015. – № 10.

119 Зиновьева М.В. Разработка гетерофазных сплавов для защиты композиционных материалов от воздействия высокоэнтальпийных потоков окислительного газа: дис...канд. техн. наук. – М., 2021. – 167 с.

120 Воротыло С. Создание жаростойких керамико-матричных композиционных материалов с иерархической структурой в кремнийсодержащих системах  $Ta-Si-C$ ,  $Mo-Hf-Si-B$ ,  $Zr-Ta-Si-B$ : дис...канд. техн. наук. – М., 2020. – 256 с

121 Апробирование материалов системы  $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$  в шликерно-обжиговых технологиях объемной и поверхностной защиты углеродных композитов / А.Н. Астапов, И.П. Лифанов, В.А. Погодин и др. // Материалы XXV Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред». 2019 г. – С. 16 – 18.

122 Получение жаростойких покрытий на основе системы  $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$  для обеспечения работоспособности неметаллических композиционных материалов в скоростных высокоэнтальпийных потоках газов / И.П. Лифанов, А.Н. Астапов, В.С. Терентьева и др. // Сборник XVII-й Международной научно-технической конференции. – Москва. – 2020. – С. 113 – 121.

123 Окислительная стойкость покрытий на основе системы  $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$  на Cf/C-SiC композите / А.Н. Астапов, Б.Е. Жестков, И.П. Лифанов и др. // Материалы IV Всероссийской научно-технической конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». – ВИАМ. – 2020 г. – С. 252 –265.

124 Апробация жаростойкого покрытия на основе системы  $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$  на Cf/SiC композите в скоростных потоках воздушной плазмы / А.Н. Астапов, Б.Е. Жестков, Ел.Л. Кузнецова и др. // Материалы XXVI Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред». – Кремёнки. – 2020 г. – Т.1. – С. 12 –13.

125 Яцюк И.В. Получение методом СВС перспективных керамических материалов на основе боридов, силицидов циркония и карбида кремния: дис...канд. техн. наук. – М., 2018. – 180 с.

126 Терентьева В.С., Жестков Б.Е. Многофункциональные высокотемпературные покрытия Д5 МАИ и М1 МАИ // Химическая физика. – 2009. – № 5. – С. 64 – 70.

127 Орданьян С.С. Закономерности взаимодействия в системах  $SiC-Me^{IV-VB_2}$  // Журнал Прикладной химии. – 1993. – Т.66, № 11. – С. 2439 – 2444.

128 D. Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi, Properties of a pressureless-sintered  $ZrB_2-MoSi_2$  ceramic composite, Journal of American Ceramic Society. – 2006.- Vol.7. – P. 2320 – 2322.

129 Mechanical and electrical properties of  $MoSi_2$ -based ceramics with various  $ZrB_2$ -20 vol % SiC as additives for ultra-high temperature heating element / He R., Zongwei T., Zhang K. e.a. // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – P. 1041 – 1045.

130 Grigoriev O.N., Gogotsi Yu.G., Subbotin V.I., Structure and properties of  $SiC-MeB_2$  ceramics // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1998. – Vol. 481. – P. 249 – 254.

131 Zaykoski J.A., Causey S.J., Mechanical, thermal and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds / М.М. Опека, I.G. Talmy, E.J. Wuchina e. a. // Journal of European Ceramic Society. – 1999. – Vol. 19. – P. 2405 – 2414.

132 Development and properties of  $SiC-B_4C-MeB_2$  ceramics / O.N. Grigoriev, Yu.G. Gogotsi, N.P. Brodnikovsky e.a. // Powder Metall. – 2000. – Vol. 5/6. – P. 29 – 42.

133 Сверхвысокотемпературная керамика на основе  $ZrB_2 - SiC$ : получение и основные свойства / П. С. Соколов, А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик и др. // Научные исследования и разработки. – 2017. – № 1. – С.33 – 39.

134 Mechanical properties of hot-pressed  $ZrB_2-MoSi_2-SiC$  composite / S.-Q. Guo, T. Nishimura, T.Mizuguchi, Y. Kagawa // Journal of European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – P. 1891 – 1898.

- 135 Mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC (ZrSi<sub>2</sub>) ceramics / O. N. Grigoriev, B. A. Galanov, V. A. Kotenko e a. // Journal of European Ceramic Society. – 2010. – Vol.30. — P. 2397 – 2405.
- 136 Thermophysical properties of ZrB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics / J. W. Zimmermann, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz e. a. // Journal of American Ceramic Society. – 2008. — Vol. 91. – P. 1405 – 1411.
- 137 Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics / F. Monteverde, S. Guicciardi, A. Bellosi // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – Vol. 346. – P. 310 – 319.
- 138 Mashhadia M., Shambulia M., Safi S. Effect of MoSi<sub>2</sub> addition and particle size of SiC on pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC-MoSi<sub>2</sub> composites // Journal of materials research and technology. – 2016. – Vol. 5. – P. 200 – 205.
- 139 Kinetics and high-temperature oxidation mechanism of ceramic materials in the ZrB<sub>2</sub>-SiC-MoSi<sub>2</sub> System/ Iatsyuk I., Potanin A., Rupasov S. e.a. // Russian journal of non-ferrous metals. – 2018. – Vol. 59. – No.1. – P. 76 – 81.
- 140 Получение конструкционной керамики в системе MoSi<sub>2</sub>-SiC-ZrB<sub>2</sub> свободным спеканием / М. Марков, С. Орданьян, С. Вихман и др.// Новые огнеупоры. – 2019. - № 8. – С.34 – 37.
- 141 ТУ1916-010-11250473-2011. «Заготовки из углерод-углеродного материала марки Графитерм ТС».
- 142 ТУ 1915-109-081-2004. «Графит мелкий зернистый плотный. Заготовки и изделия». Дата принятия: 25 ноября 2004; дата начала действия: 25 ноября 2004.
- 143 ГОСТ 18228-94. Материалы металлические спеченные, кроме твердых сплавов. Определение предела прочности при поперечном изгибе. Дата издания:10.12.1996; дата введения в действие: 01.01.1997.
- 144 ГОСТ Р 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. Дата издания: 18.02.2019; дата введения в действие: 15.04.2010.
- 145 ГОСТ 9454-78. Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах. Дата издания: 01.10.2002; дата введения в действие: 01.01.1979.
- 146 ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. Дата издания: 23.08.2018; дата введения в действие: 01.01.1975.
- 147 ГОСТ Р 57943-2017. Пластмассы. Определение теплопроводности и температуропроводности. Часть 4. Метод лазерной вспышки. Дата издания: 27.11.2017; дата введения в действие: 01.06.2018.

148 ГОСТ 7076-99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. Дата издания: 10.03.2000; дата введения в действие: 01.04.2000.

149 Пат. 2714978 Российская Федерация. Сеницын Д.Ю., Аникин В.Н., Ерёмин С.А. Способ получения защитного покрытия на поверхности деталей из углерод-углеродных композиционных материалов и графита. Патентообл. ФГУП «ВНИИТЭС». – № 2019139111; заявл. 02.12. 2019; опубл. 21.02.2020, Бюл. № 6.

150 Крутский Ю.Л. Разработка научных основ и технологии получения высокодисперсных порошков карбида бора, карбидов и диборидов переходных металлов с использованием нановолокнистого углерода: дис. ... канд. хим. наук. Новочеркск. – 2022. – 322 с.

151 Matthias E. Seher. Finite element simulation of crack depth measurements in concrete using diffuse ultrasound. School of Civil and Environmental Engineering Georgia Institute of Technology. – Georgia. – 2011.

152 M. Mazière, A. Mortensen, S. Forest. Finite element simulation of the Portevin–Le Chatelier effect in highly reinforced metal matrix composites // Philosophical Magazine. – 2020. – Vol. 101. – P. 1471 – 1489.

153 Численное моделирование процессов деформирования армированных бетонов / И.А. Галимуллин, Д.В. Бережной, И.С. Балафендиева и др. // XXV Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. – Вятчи. – 2020 г. – Т.1. – С. 65 –66.

154 Построение негомогенной конечно-элементной модели по данным компьютерной томографии / Саченков О.А., Герасимов О.В., Королева Е.В. и др. // Российский журнал биомеханики. – 2018. – № 3. – С. 332 – 344.

155 Численное моделирование геометрически и физически нелинейного напряженно-деформированного состояния оболочек вращения при термосиловых воздействиях / В.Г. Дмитриев, Е.Б. Карелин, Г.А. Рожков и др. // XXV Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. – Вятчи. – 2020 г. – Т.1. – С. 84.

156 Сеницын Д.Ю., Бубненко И.А., Аникин В.Н. Исследование физико-механических свойств покрытий системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  на УУКМ // Сборник тезисов докладов 14-й международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии». – М., 2022, с. 157.

157 Heat-resistant coatings on CCCM for aerospace applications/ Sinitsyn D.Y., Anikin V.N., Eremin S.A. e.a. // New refractories. – 2020. – Vol. 2. – P. 65–73.

158 А.Н. Гордеев, А.В. Чаплыгин. Теплообмен в высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4 при использовании щелевых сопел // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2020. – № 2. – С. 2 – 20.

159 А.Н. Гордеев, А.В. Чаплыгин. Теплообмен и визуализация течения на поверхности медной пластины при ее обтекании струями воздушной плазмы // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2020. – № 9. – С. 1 – 11.

160 А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1963, 676 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

**УМ** – углеродный материал;

**ПАН** – полиакрионитрильные волокна;

**ГТЦ** – гидратцеллюлозные волокна;

**ПУ** – пироуглерод;

**СУ** – стеклоуглерод;

**ГП** – горячее прессование;

**КТЛР** – коэффициент температурного линейного расширения;

**СVD (ХОП)** – химическое осаждение (покрытий) из паровой фазы

**PVD** – физическое осаждение (покрытий)

**АПН** – атмосферное плазменное напыление

**СВС** – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

**ИПС** – искровое плазменное спекание;

**РИ** – рентгеновское излучение;

**РФА** – рентгенофазовый анализ;

**СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия;

**УВТК** – ультравысокотемпературная керамика;

**ЭДС** – энергодисперсионная спектроскопия



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ  
ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

ПРОТОКОЛ №065-16

проведения испытаний экспериментальных образцов элементов конструкции РКТ  
в условиях высокоскоростных кислородсодержащих газовых потоков

г. Москва

«25» ноября 2016 г.

Испытания проведены в рамках СЧ НИР по государственному контракту 2014-14-579-0105-004.

Цель исследований определение термостойкости композиционных покрытий в условиях высокоскоростных кислородсодержащих газовых потоках на образцах из углерод-углеродного композита.

Объекты испытаний: образцы элементов конструкций РКТ на основе многослойных наноструктурированных композиционных жаростойких материалов с керамическим покрытием, нанесенным ООО «ТСП». Перечень исследуемых образцов представлен в таблице 1.

*Таблица 1 - Перечень порошковых материалов*

Шифр	Химический состав покрытия
1MZY20	MoSi <sub>2</sub> +20% масс.ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2MZY20	MoSi <sub>2</sub> +20% масс.ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3MZY20	MoSi <sub>2</sub> +20% масс.ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Оборудование для испытаний:

- сдвоенная установка высокоскоростного газопламенного и плазменного напыления – НВП в режиме К2;
- пирометр Imras 140 (рабочая длина волны 3,9 мкм; диапазон измерений 200 - 2100°C; погрешность ± 0,5%, ε=0,95);
- инфракрасный тепловизор Flir T640 (спектральный диапазон 7,8 - 14 мкм; диапазон измерений 300 - 2000°C; погрешность ± 2%, ε=0,95).

## 1 Установка и методика испытаний

### 1.1 Схема стенда

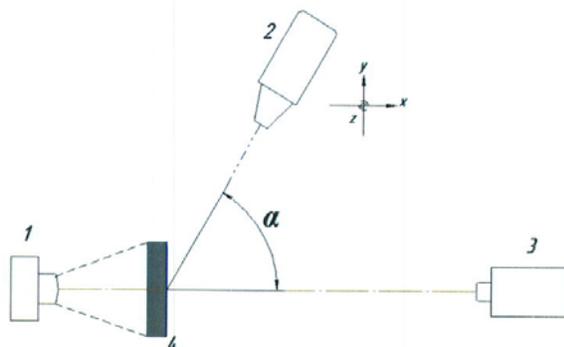


Рисунок 1 – Принципиальная схема испытательного стенда

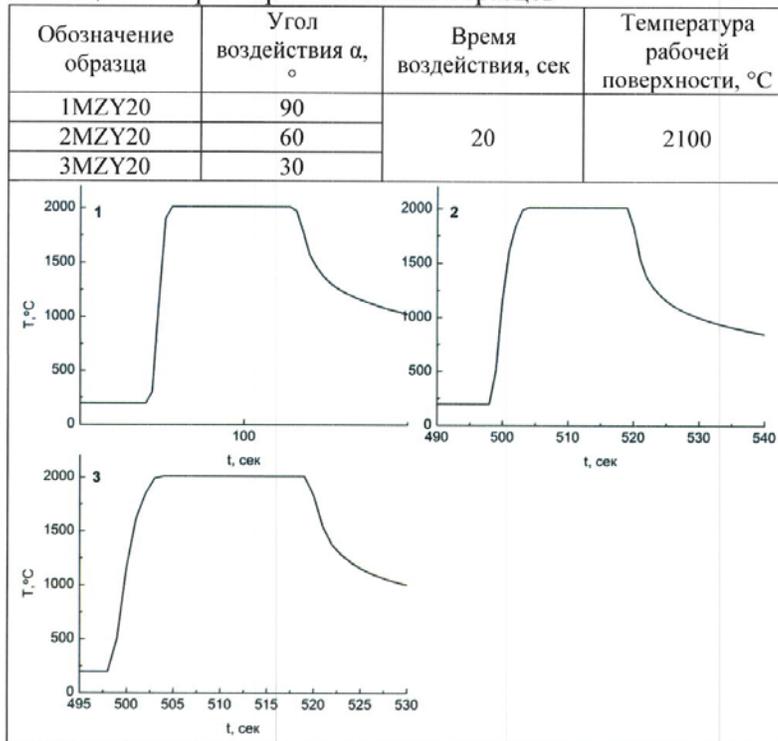
На рисунке 1 изображена принципиальная схема испытательного стенда для определения термостойкости покрытий. Инфракрасный тепловизор (1) снимает распределение температурного поля на тыльной стенке образца с покрытием (4). С фронтальной стороны (сторона с покрытием) осуществляется нагрев высокоскоростным газопламенным пистолетом К2 (2), установленным на шестиосевом роботе-манипуляторе, который обеспечивает заданные углы воздействия газового потока, дистанцию до образца и скорость перемещения пистолета К2. Пирометр (3) предназначен для измерения температуры поверхности покрытия.

### 1.2 Ход испытания

Образцы устанавливали в державку. Робот выставляли в трех положениях в зависимости от угла воздействия газовой струи (под 30, 60 и 90°). Нагрев до температуры 2000 – 2100 °С осуществлялся за 3 – 6 с, после чего воздействие продолжалось еще в течение 20 с с последующим отводом пламени в сторону.

Режим воздействия и график зависимости температуры от времени для каждого образца представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры испытаний образцов



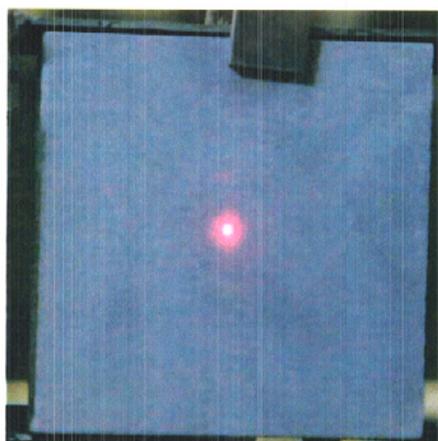
## 2 Результаты испытаний

### 2.1 1MZY20

Покрытие на образце 1MZY20 прогорело после 17 с (рисунок 1, а, б, г). Во время прогара фрагменты покрытия отслоились, началось воздействие на основу.

Распределение температурного поля равномерное в области воздействия из-за высокой интенсивности тепловложения, что обусловлено выбором наиболее экстремального угла воздействия на образец (рисунок 1, в). Область за ядром пламени имеет более резкий градиент.

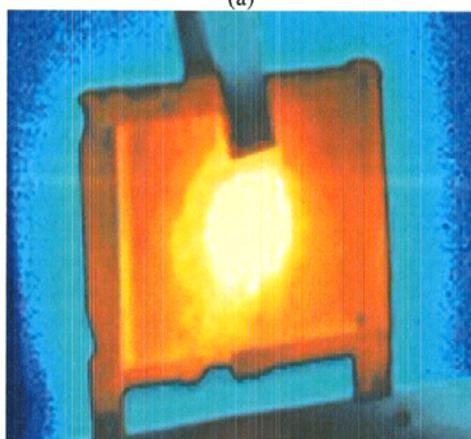
Покрытие вокруг области воздействия приобрело темный цвет (свидетельство окисления), также есть следы брызг, что свидетельствует о достижении температуры плавления защитного слоя.



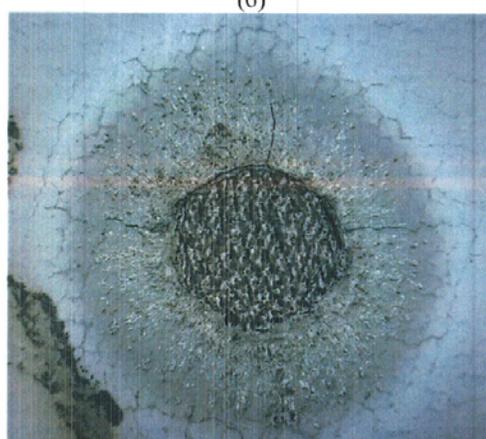
(а)



(б)



(в)

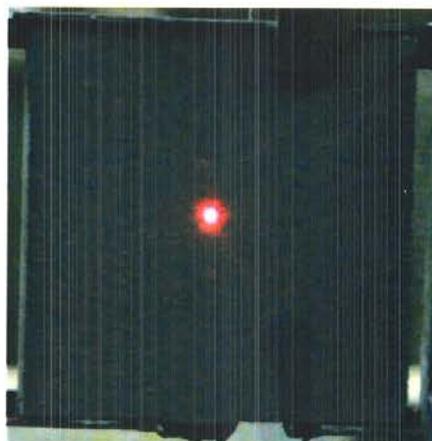


(г)

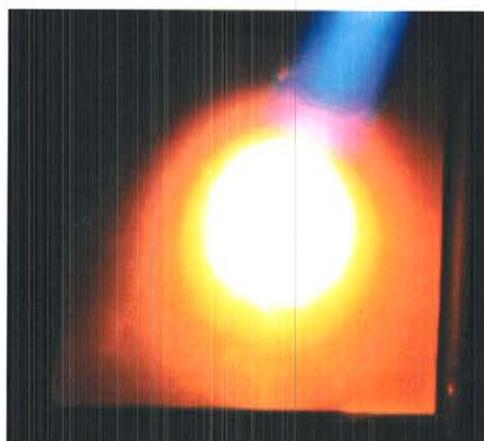
Рисунок 1 – Образец 1MZY20 до испытаний (а), в процессе испытаний (б), распределение температуры по показаниям тепловизора (в), покрытие после испытаний (г)

## 2.2 2MZY20

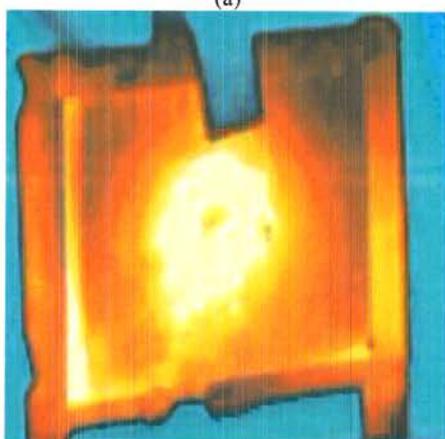
Покрытие на образце 2MZY10 выстояло 20 с под углом воздействия  $60^\circ$  без разрушения (рисунок 2, а, б, г). Распределение тепла в образце (рисунок 2, в) более интенсивное, по сравнению с распределением тепла при нормальном направлении газового потока к поверхности образца. При остывании произошла релаксация термических напряжений с образованием трещин.



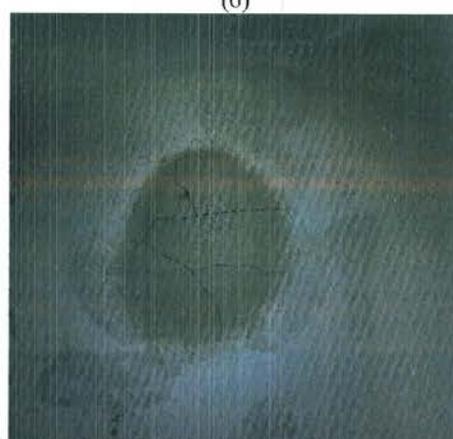
(a)



(б)



(в)

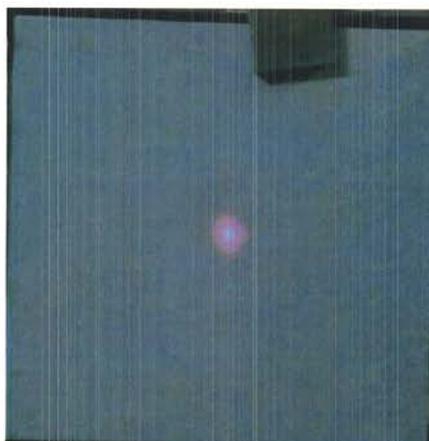


(г)

Рисунок 2 – Образец 2МZY20 до испытаний (а), в процессе испытаний (б), распределение температуры по показаниям тепловизора (в), покрытие после испытаний (г)

### 2.3 3МZY20

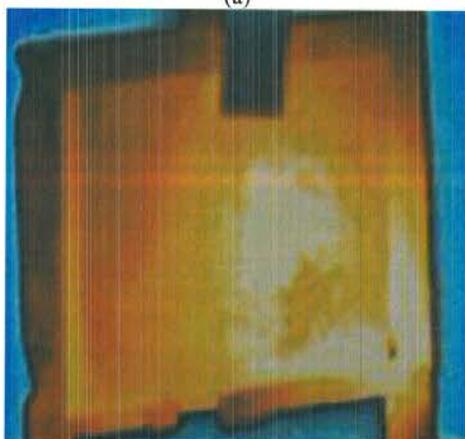
Образец 3МZY20 выдержал испытания без разрушения, но со следами окисления (рисунок 3, а, б, г). Распределение температуры меняется по интенсивности от центра пламени по направлению газового потока (рисунок 3, в).



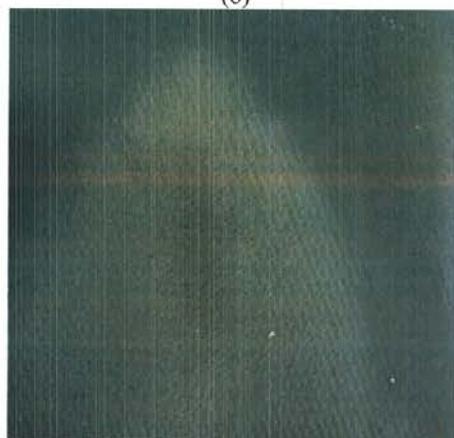
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3 – Образец 3МZY20 до испытаний (а), в процессе испытаний (б), распределение температуры по показаниям тепловизора (в), покрытие после испытаний (г)

### 3 Заключение

Образец 1МZY20 подвергся разрушению в результате воздействия высокоскоростного газового потока. На 17 с покрытие прогорело до основы. Образец 2МZY20 и образец 3МZY20 выстояли испытания без разрушения.

Начальник испытательной  
лаборатории



Мартянова В.Н.



ПРОТОКОЛ №064-16

проведения испытаний экспериментальных образцов элементов конструкции РКТ  
в условиях высокоскоростных кислородсодержащих газовых потоков

г. Москва

«25» ноября 2016 г.

Испытания проведены в рамках СЧ НИР по государственному контракту  
2014-14-579-0105-004.

Цель исследований определение термостойкости композиционных покрытий  
в условиях высокоскоростных кислородсодержащих газовых потоках на образцах  
из углерод-углеродного композита.

Объекты испытаний: образцы элементов конструкций РКТ на основе  
многослойных наноструктурированных композиционных жаростойких материалов  
с керамическим покрытием, нанесенным ООО «ТСП». Перечень исследуемых  
образцов представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Перечень порошковых материалов

Шифр	Химический состав покрытия
1MZY10	MoSi <sub>2</sub> +10% масс.ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2MZY10	MoSi <sub>2</sub> +10% масс.ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3MZY10	MoSi <sub>2</sub> +10% масс.ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Оборудование для испытаний:

- сдвоенная установка высокоскоростного газопламенного и плазменного  
напыления – HVP в режиме K2;
- пирометр Iprас 140 (рабочая длина волны 3,9 мкм; диапазон измерений  
200 - 2100°C; погрешность ± 0,5%, ε=0,95);
- инфракрасный тепловизор Flir T640 (спектральный диапазон 7,8 - 14 мкм;  
диапазон измерений 300 - 2000°C; погрешность ± 2%, ε=0,95).

## 1 Установка и методика испытаний

### 1.1 Схема стенда

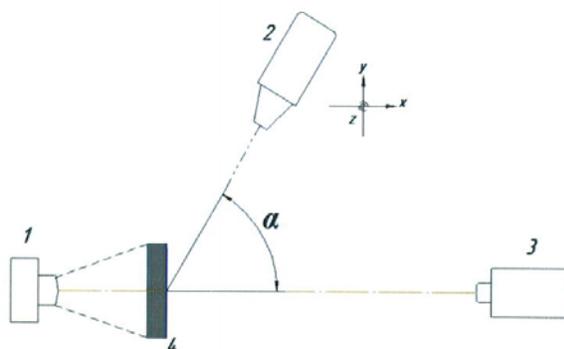


Рисунок 1 – Принципиальная схема испытательного стенда

На рисунке 1 изображена принципиальная схема испытательного стенда для определения термостойкости покрытий. Инфракрасный тепловизор (1) снимает распределение температурного поля на тыльной стенке образца с покрытием (4). С фронтальной стороны (сторона с покрытием) осуществляется нагрев высокоскоростным газопламенным пистолетом К2 (2), установленным на шестиосевом роботе-манипуляторе, который обеспечивает заданные углы воздействия газового потока, дистанцию до образца и скорость перемещения пистолета К2. Пирометр (3) предназначен для измерения температуры поверхности покрытия.

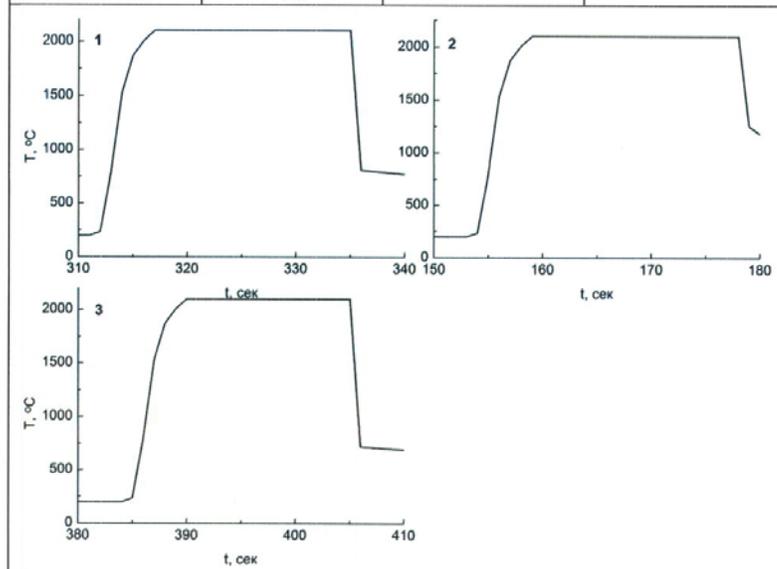
### 1.2 Ход испытания

Образцы устанавливали в державку. Робот выставляли в трех положениях в зависимости от угла воздействия газовой струи (под 30, 60 и 90°). Нагрев до температуры 2000 – 2100 °С осуществлялся за 3 – 6 с, после чего воздействие продолжалось еще в течение 20 с с последующим отводом пламени в сторону.

Режим воздействия и график зависимости температуры от времени для каждого образца представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры испытаний образцов

Обозначение образца	Угол воздействия $\alpha$ , °	Время воздействия, сек	Температура рабочей поверхности, °C
1MZY10	90	20	2100
2MZY10	60		
3MZY10	30		



## 2 Результаты испытаний

### 2.1 1MZY10

Покрытие на образце 1MZY10 выстояло 20 с (рисунок 1, а, б), после чего образовалась сеть трещин в области воздействия газового высокоскоростного потока. В результате термоудара при остывании один из фрагментов покрытия полностью скололся (рисунок 1, г).

Распределение температурного поля равномерное в области воздействия из-за высокой интенсивности тепловложения, что обусловлено выбором наиболее экстремального угла воздействия на образец (рисунок 1, в). Область за ядром пламени имеет более резкий градиент.

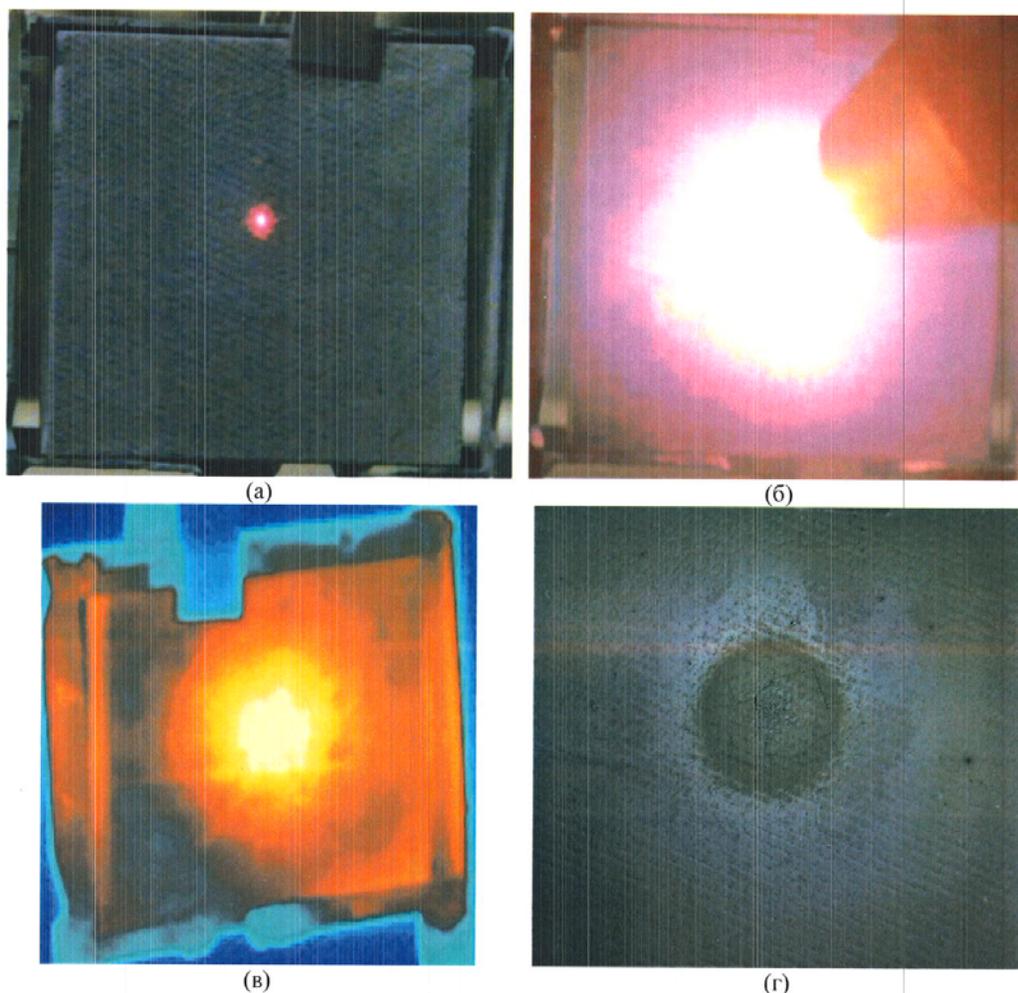


Рисунок 1 – Образец 1MZY10 до испытаний (а), в процессе испытаний (б), распределение температуры по показаниям тепловизора (в), покрытие после испытаний (г)

## 2.2 2MZY10

Покрытие на образце 2MZY10 выстояло 20 с под углом воздействия  $60^\circ$  без разрушения (рисунок 2, а, б, г). Распределение тепла в образце (рисунок 2, в) более интенсивное, по сравнению с распределением тепла при нормальном направлении газового потока к поверхности образца.

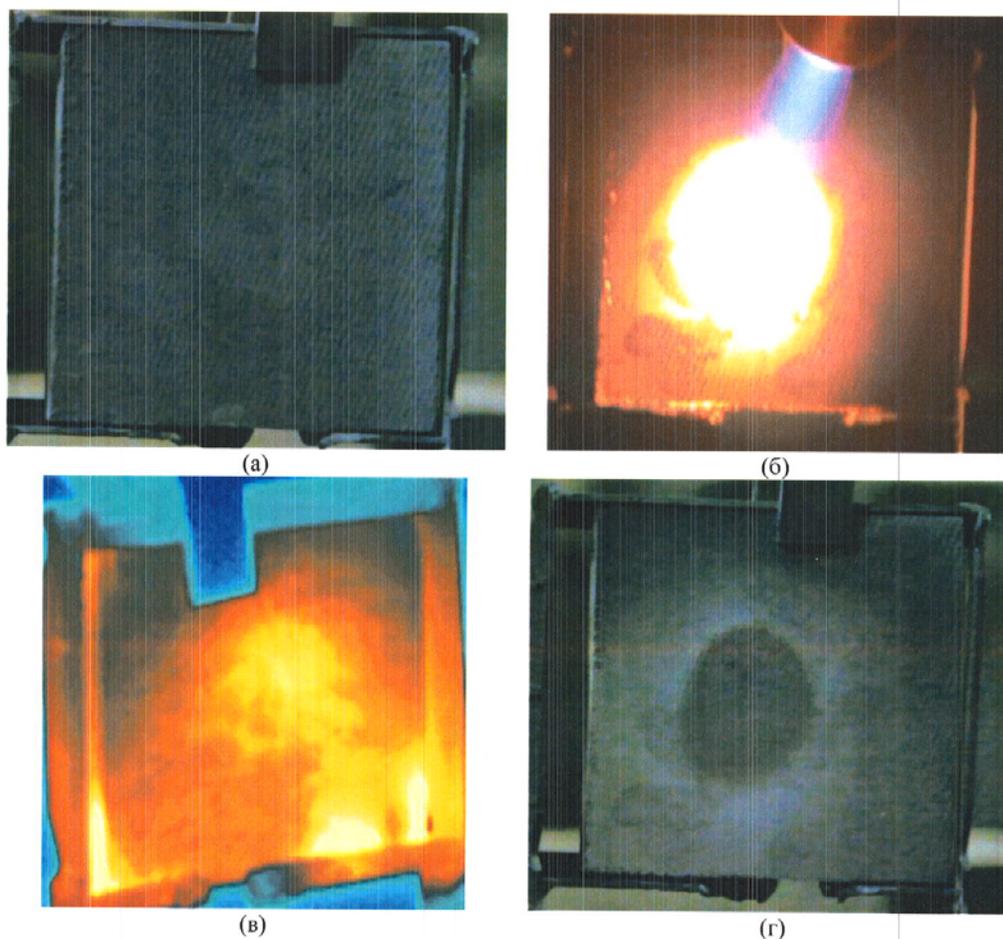
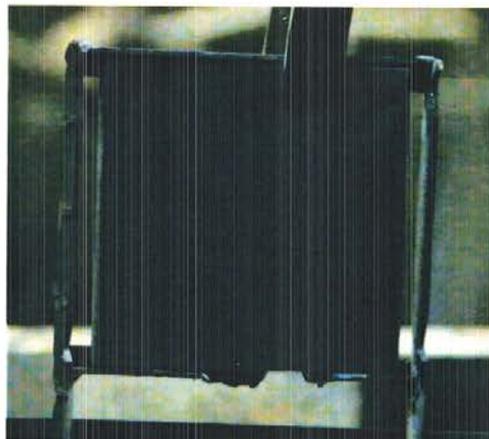


Рисунок 2 – Образец 2МZY10 до испытаний (а), в процессе испытаний (б), распределение температуры по показаниям тепловизора (в), покрытие после испытаний (г)

### 2.3 3МZY10

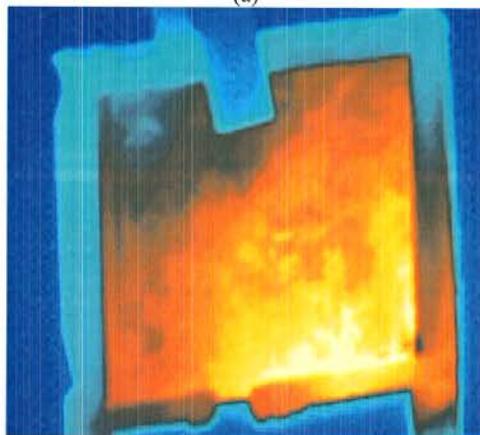
Образец 3МZY10 выдержал испытания без изменений (рисунок 3, а, б), однако при остывании образовалась сеть трещин (рисунок 3, г). Образование трещин можно объяснить эффектом термоудара, т.к. под углом в  $30^\circ$  идет интенсивное воздействие на большую площадь и при охлаждении произошла релаксация термических напряжений, что вызвало растрескивание материала. Стоит отметить, что отслоения покрытия не произошло.



(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3 – Образец 3MZY10 до испытаний (а), в процессе испытаний (б), распределение температуры по показаниям тепловизора (в), покрытие после испытаний (г)

### 3 Заключение

Образец 1MZY10 подвергся разрушению в результате термоудара во время охлаждения, после проведения испытаний. Образец 2MZY10 выстоял испытания без разрушения. Образец 3MZY10 подвергся разрушению в результате термоудара во время охлаждения, после проведения испытаний.

Начальник испытательной  
лаборатории



Мартянова В.Н.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

**ПРОТОКОЛ от «01» февраля 2023 г. №23-01ГР**  
**определения термохимической стойкости образца**  
**из материала SiC-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>**  
**в эксперименте 23-023**

- 1. Объект испытаний:** образец из материала SiC-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>, имеющий форму пластины с размерами 50x50x10 мм. Масса образца до испытания – 38,5871 г.
- 2. Цель испытаний:** определение термохимической стойкости образца в потоке высокоэнтальпийного воздуха.
- 3. Место проведения испытаний:** лаборатория взаимодействия плазмы и излучения с материалами ИПМех РАН.
- 4. Испытательная установка:** высокочастотный индукционный плазматрон ВГУ-4.
- 5. Методика испытаний:** методика испытаний ИПМех 2023-1ГР.
- 6. Режим испытаний:** режим нагрева при постоянной мощности 70 кВт в дозвуковом потоке диссоциированного воздуха, истекающего из щелевого сопла с размерами выходного сечения 40x8 мм; угол атаки 30°, давление в барокамере от 100 до 290 гПа. Продолжительность испытания 270 с.
- 7. Средства измерения:** термовизор «Тандем VS-415U», пирометр спектрального отношения «Mikron M770S», датчики давления «Элемер АИР-20ДА/М2», датчики плазматрона ВГУ-4, весы ВЛ-124В. Управление режимом испытаний осуществлялось по данным пирометра спектрального отношения, термовизор использовался для регистрации поля температур на лицевой поверхности образца и обнаружения в процессе испытания возможного появления зон локального перегрева и очагов разрушения.
- 8. Результаты испытаний:** Унос массы составил 2,0267 г. Зависимости от времени максимальной температуры на всей поверхности образца (розовая линия), средней температуры в центре лицевой поверхности (красная линия), цветовой температуры в центре лицевой поверхности (синяя линия), а также давления в барокамере (зелёная линия) и мощности ВЧ-генератора плазматрона по анодному питанию (чёрная линия) приведены на рисунке 1. При термовизионных измерениях температуры лицевой поверхности образца использовалось предустановленное значение спектральной степени черноты 0,8 (на длине волны 0,9 мкм).

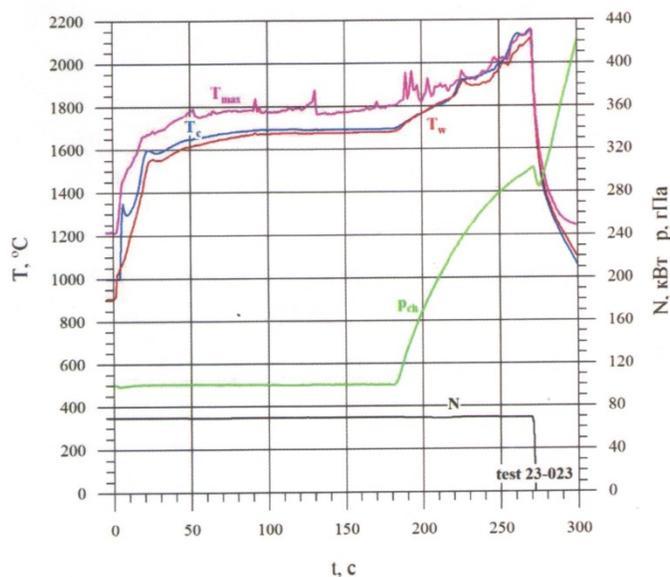


Рисунок 1 – Зависимости от времени основных параметров работы плазматрона и температур поверхности, измеренных пирометром спектрального отношения и термовизором в эксперименте 23-023.

Из рисунка 1 видно, что при максимальной мощности установки ВГУ-4 (70 кВт) и давлении в барокамере 100 гПа установившаяся температура в центре лицевой поверхности образца составляла 1700  $^{\circ}\text{C}$ . Дальнейший рост температуры обеспечивался плавным увеличением давления в барокамере от 100 до 290 гПа. На 221-й секунде испытания увеличился темп роста температуры поверхности образца, что свидетельствует о начале стеклования покрытия.

Термоизображения образца, зарегистрированные на 100-й, 180-й и 220-й секундах испытания, в эксперименте 23-023, представлены на рисунке 2, из которого видно, что образец был нагрет достаточно симметрично. До 220-й секунды испытания не наблюдались очаги разрушения материала.

Термоизображения образца, зарегистрированные на 221-й, 250-й и 270-й (последней) секунде испытания в эксперименте 23-023, представлены на рисунке 3, из которого видно, что на 221-й секунде испытания правее и ниже центра лицевой поверхности образца началось стеклование покрытия с образованием расплава, к концу испытания хорошо заметны неоднородности на поверхности образца в центральной (наиболее нагретой его части). Температура начала стеклования покрытия по данным термовизора составляла 1850  $^{\circ}\text{C}$ .

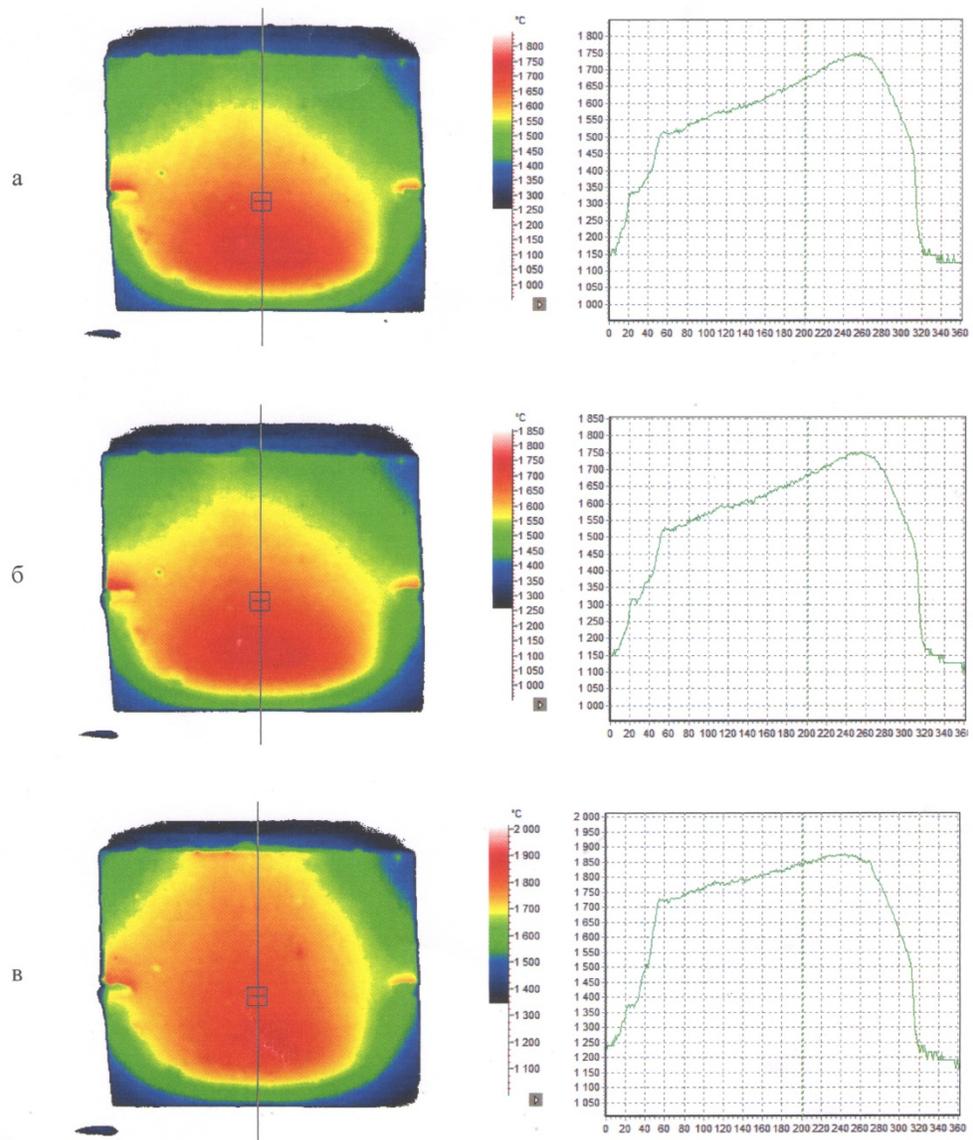


Рисунок 2 – Термоизображения образца из материала  $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$  на 100-й (а), 180-й (б) и 220-й (в) секундах испытания в эксперименте 23-023.

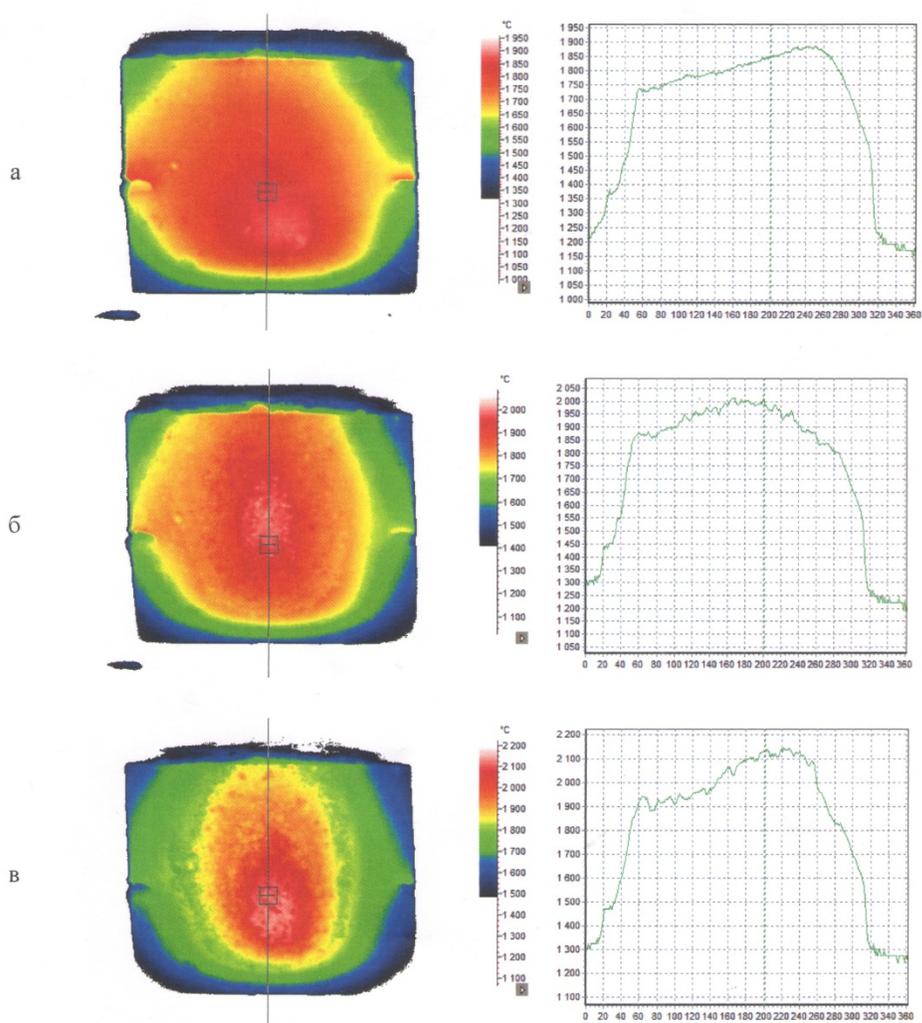


Рисунок 3– Термоизображения образца из материала SiC-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> на 221-й (а), 250-й (б) и 270-й (в), последней, секундах испытания в эксперименте 23-023.

Фотографии испытанного в эксперименте 23-023 образца до и после воздействия потока высокоэнтальпийного воздуха представлены на рисунке 3.

До испытания поверхность образца серая (почти черная) матовая, шероховатая.

После испытания в центре лицевой поверхности образца появилась обширная неоднородная остеклованная область, форма которой соответствует области максимального нагрева поверхности по данным термовизора. Края образца практически без изменений. На тыльной поверхности образца сохранились следы от контакта с материалом подложки.

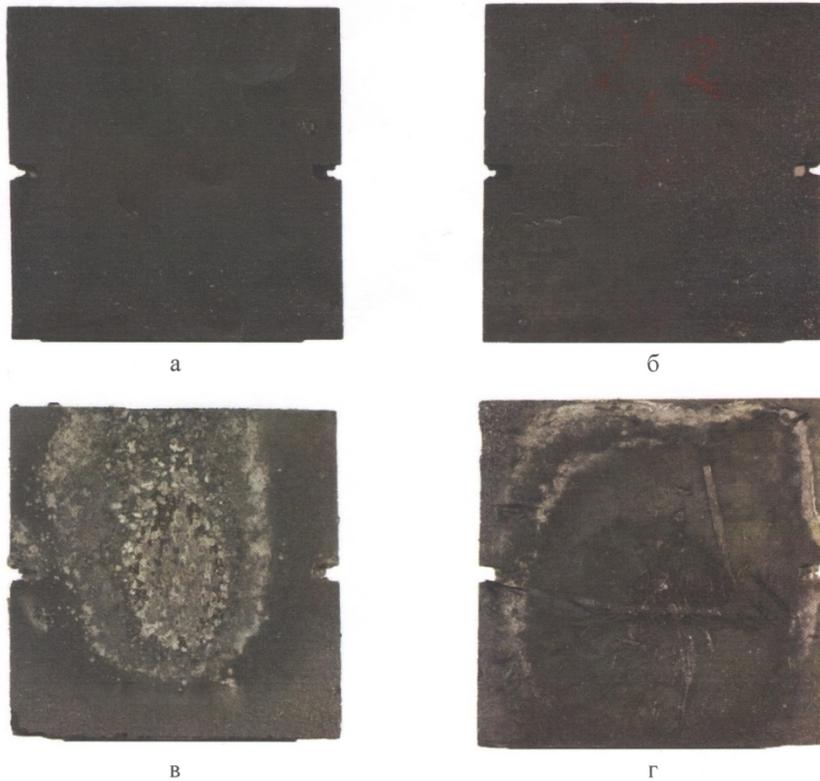


Рисунок 4 – Фотографии образца из материала  $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ , испытанного в эксперименте 23-023.

а, б – до испытания; в, г – после испытания,  
а, в – лицевая сторона; б, г – тыльная сторона.

#### 9. Заключение:

Продолжительность испытания составила 270 с. На 221-й секунде при температуре испытания  $1850\text{ }^\circ\text{C}$  правее и ниже центра лицевой поверхности образца началось стеклование покрытия с образованием расплава. На 250 секунде температура в центральной наиболее нагретой части покрытия составила  $2000 - 2050\text{ }^\circ\text{C}$ , а на последней 270 секунде –  $2150\text{ }^\circ\text{C}$ . После испытания в центре лицевой поверхности образца появилась обширная неоднородная остеклованная область, форма которой соответствует области максимального нагрева поверхности по данным термовизора.

Заведующий лабораторией, д.ф.-м.н.

*А.Ф. Колесников* А.Ф. Колесников

Ответственный за проведение испытаний,  
научный сотрудник, к.ф.-м.н.

*А.В. Чаплыгин* А.В. Чаплыгин