



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи

ЛИФАНОВ ИВАН ПАВЛОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ
 $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ
ЖАРОПРОЧНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В
СКОРОСТНЫХ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ ПОТОКАХ ГАЗОВ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук
Астапов Алексей Николаевич

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1. Современное состояние дел в области создания жаропрочных материалов.....	12
1.2. Методы защиты УКМ от высокотемпературного окисления.....	16
1.2.1. Управление структурой углерода и использование его различных модификаций.....	16
1.2.2. Ингибирование матриц композиционных материалов.....	17
1.2.3. Нанесение жаростойких покрытий на армирующие волокна.....	20
1.2.4. Нанесение жаростойких покрытий на поверхность УКМ.....	23
1.3. Требования к защитным покрытиям, работающим в скоростных высокоэнтальпийных потоках окислительных газов.....	24
1.4. Жаростойкие защитные покрытия для углеродсодержащих материалов.....	30
1.4.1. Однофазные покрытия.....	32
1.4.2. Многофазные покрытия на основе УВТК.....	34
1.4.3. Многофазные покрытия с наличием относительно легкоплавкой фазы.....	39
1.5. Перспективная архитектура жаростойких покрытий.....	41
1.6. Заключение по главе 1. Постановка цели и задач исследования.....	43
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	45
2.1. Исходные компоненты и материалы.....	45
2.2. Методика получения гетерофазных порошковых материалов с использованием магнийтермического синтеза.....	46
2.3. Методика получения консолидированных образцов керамики.....	47
2.4. Методика измерения плотности и остаточной пористости консолидированных образцов керамики.....	48
2.5. Методика формирования защитных покрытий с использованием метода шликерно-обжигового наплавления.....	48
2.6. Методика исследования жаростойкости консолидированных образцов керамики в условиях статического окисления на воздухе.....	51
2.7. Методика исследования жаростойкости образцов из УКМ с защитными покрытиями в условиях статического окисления на воздухе.....	52
2.8. Методика огневых газодинамических испытаний образцов из УКМ с защитными покрытиями.....	55

2.9. Методики структурно-фазовых исследований.....	57
2.9.1. Определение гранулометрического состава порошков методом лазерной дифракции.....	57
2.9.2. Рентгеноструктурный фазовый анализ.....	58
2.9.3. Приготовление металлографических шлифов.....	58
2.9.4. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия.....	59
2.9.5. Синхронный термический анализ.....	59
2.10. Методика определения каталитической активности покрытий.....	60
2.11. Методика определения излучательной способности покрытий.....	61
2.12. Методика исследования адгезионной прочности в системе «УКМ – покрытие».....	62
2.13. Термодинамические расчеты.....	62
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	63
3.1. Планирование эксперимента при исследовании и оптимизации жаростойкости материалов в системе Si-Zr-Mo-B.....	63
3.2. Выбор способа получения гетерофазных порошковых материалов в системе ZrSi ₂ -MoSi ₂ -ZrB ₂	67
3.3. Исследование состава и структуры консолидированной керамики на основе системы ZrSi ₂ -MoSi ₂ -ZrB ₂	68
3.4. Высокотемпературное окисление консолидированной керамики на воздухе.....	74
3.4.1. Кинетика и механизм окисления керамики в системе Si-Zr-Mo-B при 1400°C	74
3.4.2. Кинетика и механизм окисления керамики в системе Si-Zr-Mo-B при 1650°C	85
3.4.3. Модельный эксперимент в системе ZrSi ₂ -ZrSiO ₄ и его результаты.....	97
3.4.4. Механизм высокотемпературного взаимодействия в системе ZrSi ₂ -ZrSiO ₄	100
3.5. Обработка результатов экспериментов и проверка адекватности моделей.....	103
3.6. Выбор материалов для защитных покрытий и их синтез.....	107
3.7. Заключение по главе 3.....	112
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УКМ.....	114
4.1. Определение характерных критических температур разработанных материалов для покрытий.....	114
4.2. Выбор связующего для шликерных суспензий.....	118
4.3. Исследование влияния среды обжига на формирование покрытий.....	120

4.4. Исследование влияния температуры обжига на формирование покрытий.....	122
4.5. Исследование влияния режима нагрева и охлаждения на формирование покрытий....	131
4.6. Заключение по главе 4.....	134
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ИЗ УКМ С ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ.....	136
5.1. Кинетика и механизм окисления образцов с покрытиями при 1650°С на воздухе.....	136
5.2. Сопротивление высокотемпературной газовой коррозии и эрозии в условиях взаимо- действия образцов с покрытиями со скоростными высокоэнтальпийными потоками воздушной плазмы.....	143
5.3. Исследование каталитической активности покрытий.....	147
5.4. Исследование излучательной способности покрытий.....	148
5.5. Исследование адгезионной прочности в системе «УКМ – покрытие».....	149
5.6. Предложения и рекомендации по использованию разработок в реальном секторе экономики.....	151
5.7. Заключение по главе 5.....	152
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	155
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	157
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	158
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт газодинамических испытаний покрытий на основе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 и Si - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2	173
БЛАГОДАРНОСТИ.....	175

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы (УУКМ и УККМ) находятся в ряду наиболее перспективных жаропрочных материалов, обладающих уникальными свойствами, совокупность которых определяет приоритетность их использования при создании эффективных систем тепловой защиты планеров и проточных трактов двигательных установок (ДУ) атмосферных скоростных летательных аппаратов (ЛА) и многоразовых аэрокосмических транспортных средств. Однако в кислородосодержащих средах применение УУКМ/УККМ ограничено склонностью пироуглерода и углеродных волокон к окислению, начиная с температур $\sim 450-500^\circ\text{C}$, и недостаточной жаростойкостью керамических матриц (прежде всего, SiC), что приводит к потере материалами механических свойств. В скоростных высокоэнтальпийных потоках окислительных газов деградация их структуры существенно усугубляется в результате одновременного протекания термохимических процессов (окисление, катализ), механического уноса (эрозия) и абляции. В настоящее время имеется несколько направлений организации защиты углеродсодержащих композиционных материалов (УКМ): модифицирование матриц антиоксидантами, нанесение противоокислительных покрытий на армирующие волокна, но наиболее эффективным является формирование жаростойких покрытий на поверхностях, контактирующих с окислительными средами.

Традиционная модель жаростойких покрытий строится на использовании в их структуре стеклофазы или компонентов, способных к стеклообразованию в процессе эксплуатации. В статических газовых средах или при действии слабых конвективных потоков газа стеклофаза капсулирует защищаемый материал и залечивает микродефекты, образующиеся в процессе эксплуатации, обеспечивая работоспособность композиции вплоть до исчерпания номинального запаса стеклофазы или образующих ее компонентов. В скоростных высокоэнтальпийных потоках газов усиливаются локальная газовая коррозия и избирательное окисление отдельных компонентов покрытий, имеет место более интенсивное развитие микрорельефа поверхности в виде шероховатостей, коррозионно-эрозионных питтингов, каверн, что, в свою очередь, увеличивает турбулентность газа в приграничных областях и эрозионное разрушение покрытий. Интенсивные процессы диссоциации и ионизации молекул газа приводят к резкому увеличению их окислительной способности и, соответственно, к значительному росту тепловых эффектов химических реакций окисления. Значительное влияние на тепловой баланс оказывает каталитичность покрытий, характеризующая эффективность прохождения экзотермических реакций гетерогенной рекомбинации атомов и ионов потока на активных центрах поверхности. Результирующий рост температур приводит к испарению, уносу оксидных пленок, срывным деградациям покрытий с переходом к интенсивной сублимации УКМ. Особо остро проблемы наблюда-

ются в зонах образования и интерференции поверхностей разрыва (ударных волн, скачков уплотнений) газового потока – на кромках оперения и воздухозаборников, носовых обтекателях, аэродинамических рулях и др. теплонапряженных элементах конструкций ЛА и ДУ. В этих условиях температурный предел защитного действия большинства традиционных покрытий не превышает 1600-1750°C. В связи с этим повышение функциональных и эксплуатационных характеристик жаростойких покрытий и, соответственно, расширение температурно-временных интервалов работоспособности УКМ является **сверх актуальной задачей** современного материаловедения.

Актуальность подтверждается выполнением исследований в соответствии с тематическими планами МАИ на НИР по следующим проектам:

1. Госзадание № 9.1077.2017/ПЧ на выполнение НИР по теме «Разработка новых жаростойких покрытий для расширения температурно-временных интервалов применения жаропрочных углеродсодержащих композиционных материалов в скоростных высокоэнтальпийных потоках кислородсодержащих газов» (01.01.2017 г. – 31.12.2019 г.).

2. Грант РФФИ № 17-79-10325 на выполнение НИР по теме «Разработка высокотемпературных покрытий и способа их формирования для защиты жаропрочных углерод-керамических композиционных материалов от воздействия гиперзвуковых потоков окислительного газа» (25.07.2017 г. – 30.06.2019 г.).

3. Договор № 274/19-14 с ОАО «ВПК «НПО машиностроения» на выполнение НИР по теме «Разработка и исследование высокотемпературных защитных покрытий применительно к жаропрочным конструкционным материалам для горячих элементов конструкций перспективного изделия» (03.03.2014 г. – 15.01.2016 г.).

Степень разработанности темы исследования. Особое внимание в настоящее время уделяется разработке составов и способов получения жаростойких покрытий, основными компонентами которых являются либо сверхтугоплавкие бориды переходных металлов (в первую очередь, ZrB_2 , HfB_2) с добавлением карбидов (SiC , ZrC , HfC , TiC , TaC), силицидов ($MoSi_2$, $TaSi_2$, WSi_2 , $TiSi_2$, $ZrSi_2$) и нитридов (HfN , ZrN , TiN), либо тугоплавкие оксиды (HfO_2 , ZrO_2), либо более сложные синтетические композиции на основе оксидной керамики. При окислении таких покрытий формируются защитные пленки, состоящие из боросиликатной стеклофазы и тугоплавких оксидов (ZrO_2 , HfO_2), обладающих низкими давлениями паров. Однако при достижении на поверхности рабочих температур 1750-1800°C происходит активное испарение стеклофазы в результате образования летучих оксидов SiO и VO_x , окисление переходит из пассивной стадии в активную, что приводит к ускорению абляции, нивелированию защитных свойств покрытий и, как следствие, – к потере УКМ механических свойств и работоспособности. К тому же, учитывая, что кристаллические оксиды ZrO_2 и HfO_2 не являются газоплотными и обла-

дают высокой каталитичностью, эффект от применения этих покрытий неоднозначен. Необходимы дальнейшие исследования, направленные на разработку покрытий, химический и фазовый состав которых обеспечит образование при окислении поверхностных оксидных пленок с повышенными жаро- и эрозионной стойкостью и низкими значениями каталитичности и давлений насыщенных паров.

В рамках диссертационной работы в качестве **объекта исследования** были выбраны композиции на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 , в структуре которых присутствует относительно легкоплавкая фаза $ZrSi_2$ ($T_{пл} = 1620^\circ C$) в сравнении с $MoSi_2$ ($T_{пл} = 2020^\circ C$) и ZrB_2 ($T_{пл} = 3245^\circ C$) либо еще более легкоплавкие эвтектики в системе Si - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$. Предполагалось, что значительный объем жидкой фазы при высоких температурах обеспечит возможность формирования сплошных покрытий высокоэффективным шликерно-обжиговым методом, а также повысит способность покрытий к самозалечиванию дефектов. По состоянию на 2019 г. систематических исследований материалов в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 нами не выявлено. Имеются лишь немногочисленные данные по изучению эффективности защитного действия тонкослойных покрытий на основе $ZrSi_2$ следующих систем: SiC - $Si/ZrSi_2$ - $ZrSi_2$, $ZrSi_2$ - ZrC - SiC/SiC , $ZrSi_2$ - $CrSi_2$ - SiC , $ZrSi_2$ - SiC/SiC , $ZrSi_2/SiC$, нанесенных на композиты класса C_f/C , C_f/SiC и графит.

Целью работы явилась разработка жаростойких защитных покрытий на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 для обеспечения кратковременной работоспособности жаропрочных композиционных материалов класса C_f/SiC и/или C_f/C в скоростных высокоэнтальпийных потоках окислительных газов при рабочих температурах на поверхности 1800 - $2000^\circ C$.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **научно-технические задачи**:

1. обоснование выбора химических составов материалов в системе Si - Zr - Mo - B для дальнейших исследований и способа получения гетерофазных порошков на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 ;

2. исследование кинетики и механизмов высокотемпературного окисления консолидированных керамик на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 при 1400 и $1650^\circ C$ для оценки перспектив их дальнейшего использования в качестве исходных материалов при формировании жаростойких покрытий на УКМ;

3. разработка адекватной математической модели на основе регрессионного анализа результатов исследования жаростойкости керамик и решение задачи оптимизации фазового состава с целью обоснования выбора материалов для защитных покрытий;

4. разработка способа формирования качественных тонкослойных покрытий на образцах из жаропрочных композиционных материалов класса C_f/SiC и/или C_f/C с использованием метода шликерно-обжигового наплавления;

5. исследование микроструктуры, эксплуатационных и специальных свойств образцов из УКМ с разработанными защитными покрытиями, а также предельных режимов их кратковременной работы в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками окислительных газов с целью составления рекомендаций для применения в реальном секторе экономики.

Научная новизна работы.

1. Впервые установлены закономерности и механизмы окисления на воздухе при температурах 1400 и 1650°C консолидированных керамик на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - $ZrSiO_4$ при содержании фаз, мас. %: 23-64 $ZrSi_2$, 7-22 $MoSi_2$, 11-47 ZrB_2 , 0-20 $ZrSiO_4$. Окисление происходит преимущественно по матричной фазе $ZrSi_2$. Кинетика окисления описывается степенным законом главным образом с показателем степени $1,9 < n < 2,7$ (1400°C) и $2,5 < n < 3,5$ (1650°C). При 1400°C образуется двухслойная пленка, состоящая из слоя силикатного стекла и подслоя на основе фазы $ZrSiO_4$ со структурой типа шеелита, капсулирующей зерна ZrB_2 и $MoSi_2$. При 1650°C формируется многослойная структура, состоящая из слоя силикатного стекла и подслоев на основе ZrO_2 и SiO_2 , происходит частичная диссоциация фазы $ZrSiO_4$, образование вторичных тугоплавких соединений MoB и Mo_5Si_3 .

2. Построена адекватная математическая модель диаграммы «фазовый состав – жаростойкость» и решена задача условной оптимизации состава керамик в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - $ZrSiO_4$ в исследуемом интервале концентраций для условий окисления на воздухе при 1650°C в течение 5 ч.

3. Впервые установлено и экспериментально подтверждено химико-физическое взаимодействие в системе $ZrSi_2$ - $ZrSiO_4$ при температурах свыше 1620°C в условиях недостатка молекулярного кислорода. Механизм взаимодействия включает инконгруэнтное плавление дисилицида циркония $ZrSi_2$ с образованием расплава ($3Si + Zr$) и твердого моносилицида циркония $ZrSi$, окисление циркония из расплава ($3Si + Zr$) кислородом, содержащимся в фазе $ZrSiO_4$, до ZrO_2 с одновременным конгруэнтным растворением $ZrSi$ в расплаве.

4. Впервые установлены закономерности и механизмы окисления на воздухе при температуре 1650°C покрытий на основе систем $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 и Si - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 толщиной 70-100 мкм, сформированных методом шликерно-обжигового наплавления на C_f/SiC композите. Кинетика окисления на базе 45 мин описывается логарифмическим законом главным образом с постоянной времени $4 < b < 20 \text{ мин}^{-1}$. При окислении формируется гетерогенная оксидная пленка, представленная матрицей на основе силикатного стекла и частицами ZrO_2 , склонными к твердофазному спеканию и образованию тугоплавкого каркаса. Выявлена различная степень селективного окисления кремния в частицах $MoSi_2$ по толщине покрытия: полное – с образованием фазы металлического Mo в наружной части оксидного слоя, частичное – с образованием

вторичных фаз Mo_3Si и Mo_5Si_3 в толще оксидного слоя, без окисления – с наличием первичной фазы MoSi_2 на границе покрытия с SiC слоем.

5. Впервые установлены закономерности и механизмы защитного действия покрытий на основе систем $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ и $\text{Si-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ толщиной 70-100 мкм, сформированных методом шликерно-обжигового наплавления на C_f/SiC композите, в условиях обтекания и неравновесного нагрева потоками воздушной плазмы с числами Маха $M = 5,5\text{-}6,0$ и энтальпией 45-50 МДж/кг. Работоспособность покрытий обеспечивается структурно-фазовым состоянием основного слоя, образованием и эволюцией в процессе эксплуатации гетерогенной оксидной пленки. При повышении рабочих температур свыше 1750-1800°C происходит испарение с поверхности силикатного стекла и образование пористой структуры на основе ZrO_2 , что приводит к возникновению градиента температуры по толщине покрытия и, как следствие, к уменьшению скорости окисления внутренних слоев и снижению давления насыщенных паров стеклофазы.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Доказана возможность получения жаростойких покрытий на C_f/SiC композите из порошковой керамики в системе $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ при содержании фаз (мас. %) 44-54 ZrSi_2 , 18-28 MoSi_2 , 15-36 ZrB_2 .

2. Разработан режим термической обработки шликерных композиций, нанесенных на C_f/SiC композит, обеспечивающий формирование жаростойких покрытий на основе систем $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ и $\text{Si-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ толщиной 80-120 мкм, работоспособных в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками воздушной плазмы при числах Маха $M = 5,5\text{-}6,0$ и энтальпии 45-50 МДж/кг. Режим заключается в нагреве при разряжении 8-9 мПа до 180°C со скоростью 10 °C/мин, затем – до 800°C со скоростью 30 °C/мин с изотермическими выдержками при 180°C, 15 мин и 700°C, 10 мин, а далее – в атмосфере аргона при давлении 150-200 Па до $T_{max} = 1680\text{-}1700^\circ\text{C}$ со скоростью 50-55 °C/мин и изотермической выдержкой при T_{max} в течение 10-15 с. Охлаждение – с печью при давлении аргона 150-200 Па.

3. Разработан рецептурный состав гетерофазной порошковой керамики, включающий (мас. %) 54 ZrSi_2 , 28 MoSi_2 , 15 ZrB_2 , 3 Si, и технология формирования из него покрытия на C_f/SiC композите, в комплексе обеспечивающие работоспособность конструкционной стенки в условиях гиперзвукового обтекания воздушной плазмой при плотности теплового потока до 200 Вт/см² и реализации температур на поверхности $T_w > 1800^\circ\text{C}$ в течение не менее 900 с, при $T_w > 1900^\circ\text{C}$ – не менее 800 с, при $T_w > 2000^\circ\text{C}$ – не менее 500 с, при $T_w > 2100^\circ\text{C}$ – не менее 350 с.

4. Разработанные жаростойкие покрытия на основе систем $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ и $\text{Si-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, результаты их газодинамических испытаний на образцах из C_f/SiC композита и ус-

тановленные механизмы защитного действия пополняют банк данных материалов для высокотемпературных применений и расширяют границы исследований процессов, происходящих при взаимодействии материалов с гиперзвуковыми высокоэнтальпийными потоками кислородсодержащей плазмы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Развитие основ проектирования архитектуры жаростойких защитных покрытий для обеспечения кратковременной работоспособности жаропрочных УКМ в скоростных высокоэнтальпийных потоках окислительных газов при рабочих температурах на поверхности 1800-2000°C.

2. Закономерности и механизмы окисления на воздухе при температурах 1400 и 1650°C консолидированных керамических композиций на основе системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2-ZrSiO_4$.

3. Механизм и стадийность процессов химико-физического взаимодействия в системе $ZrSi_2-ZrSiO_4$ при температурах свыше 1620°C в условиях недостатка молекулярного кислорода.

4. Технологический процесс шликерно-обжигового наплавления и рациональные режимы его поэтапной реализации для формирования на УКМ жаростойких покрытий в системах $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ и $Si-ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$.

5. Закономерности и механизмы окисления на воздухе при температуре 1650°C покрытий на основе систем $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ и $Si-ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ на C_f/SiC композите.

6. Результаты комплексных исследований фазового состава, микроструктуры и жаростойкости компактных керамических материалов в системе $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2-ZrSiO_4$ и сформированных на УКМ покрытий на основе систем $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ и $Si-ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$, а также результаты газодинамических испытаний на аэродинамическом стенде, оснащённом индукционным плазмотроном.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ. При выполнении работы были использованы современные методы исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с энергодисперсионной спектроскопией, синхронный термический анализ, испытания на жаростойкость и адгезионную прочность. Изучение эксплуатационных свойств покрытий проводилось на аэродинамическом стенде, оснащённом индукционным плазмотроном.

Достоверность полученных результатов, обоснованность выводов и рекомендаций обеспечиваются применением современных методов и стандартных исследовательских методик в материаловедении, сертифицированной и поверенной измерительной аппаратуры с лицензионным программным обеспечением, необходимым и достаточным количеством эксперимен-

тального материала, воспроизводимостью результатов, согласованностью данных, полученных независимыми методами.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на научных семинарах МАИ и на различных российских и международных симпозиумах, конференциях и семинарах: XXII-XXV Международных симпозиумах «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова (Кременки, Калужская обл., 2016-2019 гг.); VII и X Межотраслевых молодежных конкурсах научно-технических работ и проектов «Молодежь и будущее авиации и космонавтики» (Москва, 2015 и 2018 гг.); IX Всероссийской студенческой научно-технической школе-семинаре «Аэрокосмическая декада» (Алушта, Республика Крым, 2016 г.); II научно-практической конференции «Инновационные материалы и технологии» (Кубинка, Московская обл., 2017 г.); VII Международном научном семинаре «Динамическое деформирование и контактное взаимодействие тонкостенных конструкций при воздействии полей различной физической природы» (Москва, 2018 г.); International Conference on High-Speed Vehicle Science Technology «HiSST 2018» (Москва, 2018 г.); XLIII Академических чтениях по космонавтике, посвященных памяти академика С.П. Королева и других выдающихся ученых – пионеров освоения космического пространства (Москва, 2019 г.); XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis «SHS 2019» (Москва, 2019 г.); XXIII Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2019 г.).

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Современное состояние дел в области создания жаропрочных материалов

Проблема высоких температур является неизбежной в современной авиации и космонавтике и особенно остро стоит в таких ее областях, как разработка гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА), либо возвращаемых космических аппаратов. Многие детали планеров ЛА, проточных трактов двигательных установок эксплуатируются в условиях скоростных потоков высокоэнтальпийных газов (воздуха, продуктов сгорания топлив), вызывающих разогрев их поверхностей до температур 1800-1900°C и выше. Данные температуры в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками являются предельными для современных материалов. Создание материалов, способных работать при данных и более жестких условиях, актуально тем, что их внедрение позволит расширить температурно-временные интервалы эксплуатации ответственных элементов перспективных ЛА и их ДУ, что позволит повысить тактико-технические характеристики изделий в целом. Конструкционные (несущие) функции при таких температурах способны выполнять сплавы на основе тугоплавких металлов, высокотемпературные керамические, металлокерамические материалы и жаропрочные материалы на основе углерода. Типичные физико-механические свойства основных групп жаропрочных материалов приведены в табл. 1.1.

Тугоплавкие металлы и сплавы на их основе

Тугоплавкими являются металлы с температурой плавления более 2000°C, например, Nb, Mo, Ta, W и др. Высокая энергия межатомных связей, обеспечивающая высокую температуру их плавления, также обуславливает повышенную жесткость и прочность, малое тепловое расширение [1]. Однако данные металлы и сплавы на их основе обладают низкой технологичностью, поскольку даже при горячей обработке проявляют высокое сопротивление пластической деформации, легко загрязняются примесями внедрения, что требует применения защитной атмосферы либо вакуума. Примером использования тугоплавких металлов в горячих конструкциях ЛА может служить носовой обтекатель перспективного ГЛА Х-43А (рис. 1.1), рассчитанного на скорость полета до 10 Мах [2], выполненный из сплава на основе вольфрама. При рассматриваемых в диссертационной работе температурах (1800-2000°C) все тугоплавкие металлы и сплавы интенсивно окисляются, поэтому для обеспечения их работоспособности требуется дополнительная защита от высокотемпературной газовой коррозии.

Керамические конструкционные материалы

Широко распространены керамические материалы на основе SiC, Si₃N₄, системы Si-Al-O-N. К их преимуществам относятся малая плотность при достаточно высокой прочности и из-

носостойкости. К ультравысокотемпературным керамикам (УВТК) (от англ. ultra high temperature ceramics – УНТС) относятся материалы на основе карбидов, нитридов или боридов переходных металлов групп IV_B , V_B , обладающие температурой плавления более 3000°C . Наиболее яркими примерами УВТК являются диборид циркония ZrB_2 и диборид гафния HfB_2 , температуры плавления которых находятся в пределах $3000-3250^\circ\text{C}$. УВТК обладают особенно высокими механическими свойствами при повышенных температурах, что обуславливает перспективность их использования. Важной сферой применения УВТК являются наиболее теплонагруженные элементы ГЛА (ведущие кромки и носовые обтекатели). В процессе развития программ по созданию ГЛА существует тенденция постоянного повышения температур на поверхности данных деталей. Так, например, тепловые расчеты ведущих кромок для пилотируемого много-разового космического аппарата “SHARP” - СТВ, который разрабатывался в NASA (США) в начале 2000 гг. [3], установили температуру на поверхности, превышающую 2500°C . Столь высокие температуры ведущих кромок ГЛА требуют местного применения УВТК, температурный предел эксплуатации которых несколько выше, чем у жаропрочных материалов на основе углерода. К другим преимуществам керамических материалов относятся высокая стойкость к окислению и эрозионному уносу в скоростных потоках, низкий коэффициент температурного линейного расширения (КТЛР).

Однако керамические материалы обладают низкой ударной вязкостью, недостаточной работоспособностью при наличии повреждений и крайне низкой технологичностью, заключающейся в невозможности получения из УВТК крупногабаритных деталей с помощью стандартных технологий: горячего прессования, искрового плазменного спекания, высокотемпературного самораспространяющегося синтеза. Это приводит к необходимости применения сегментных конструкций с элементами из УВТК (рис. 1.2). Другой характерной технологической проблемой является неизбежная пористость керамических деталей.

Углеродсодержащие композиционные материалы

К альтернативным по жаропрочности материалам относятся УКМ – углерод-углеродные (C_f/C) и углерод-керамические (C_f/SiC) композиционные материалы. Данный класс материалов обладает уникальным комплексом свойств [4, 5]: наивысшей из известных материалов удельной прочностью и жесткостью вплоть до $2000-2500^\circ\text{C}$ и несклонностью при этом к ползучести, высокими характеристиками ударной вязкости, коррозионной стойкости, стойкости к радиационному облучению и низким КТЛР, который, вместе с высокой теплопроводностью, обеспечивает стойкость УКМ к тепловым ударам. Эти преимущества делают УКМ наиболее широко распространенными жаропрочными материалами, способными к эксплуатации при температурах до 2000°C и более [6].

К основным недостаткам УКМ относятся сложность обеспечения строгой воспроизводимости свойств получаемых деталей и агрегатов, требующая тщательной отработки технологических процессов, а также, крайне низкая стойкость УУКМ и недостаточная стойкость УККМ к окислению при высоких температурах. Таким образом, применение УКМ возможно только при обеспечении необходимого уровня жаростойкости. Примеры использования УКМ в конструкциях перспективных изделий ЛА проиллюстрированы на рис. 1.1 и 1.2.

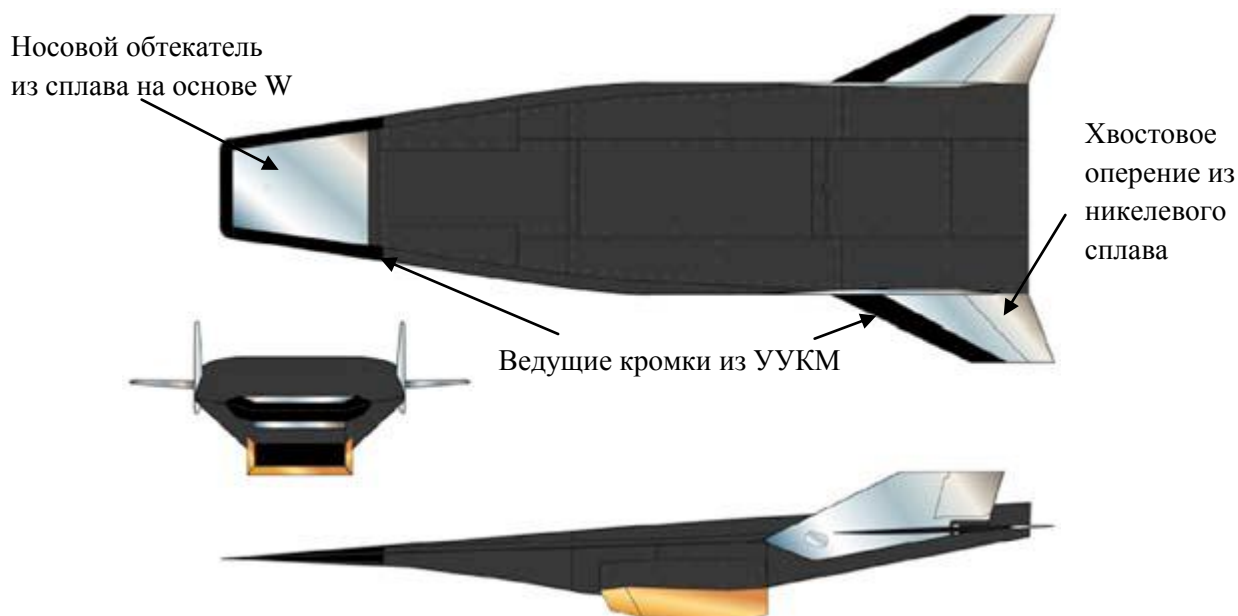


Рис. 1.1. Перспективный ГЛА X-43A в трех проекциях [2]

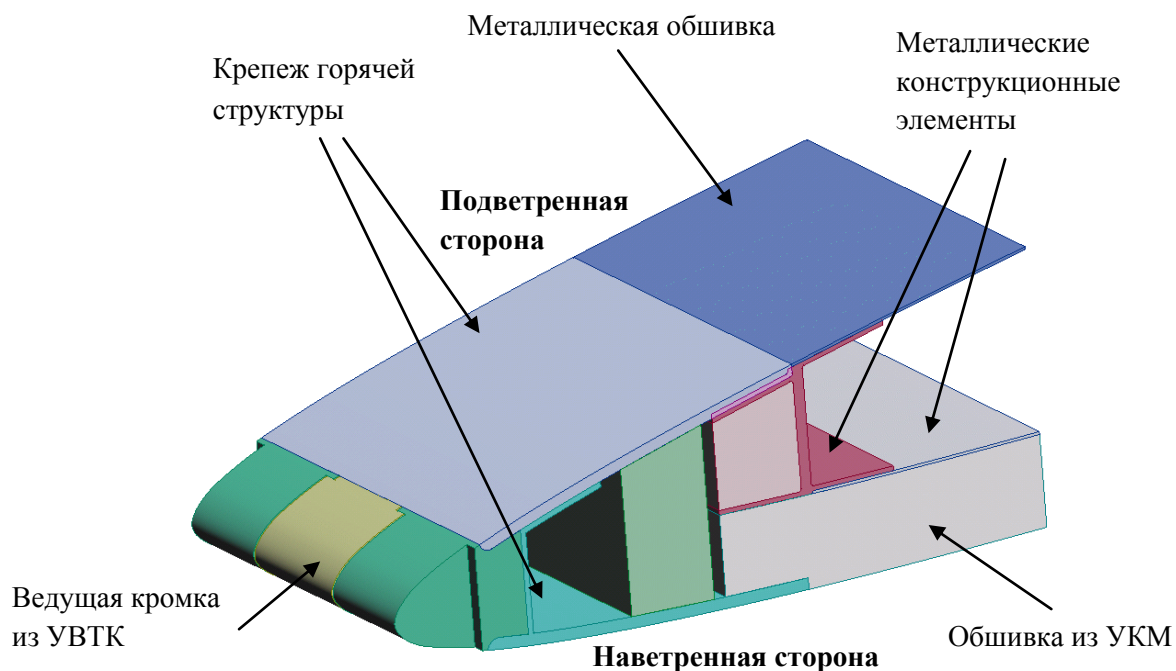


Рис. 1.2. Концепция ведущей кромки перспективного ГЛА, выполненной в виде сегментной конструкции с применением УВТК [7]

Табл. 1.1. Типичные физико-механические свойства основных групп жаропрочных материалов

Материал	Основа	σ_B , МПа	σ_{100} , МПа	Е, ГПа	КСУ, МПа·м ^{1/2}	δ , %	ρ , г/см ³	Источник
ВН2А (4,1 Мо; 0,7 Zr; ≤ 0,08 С)	Nb	800 – 900 (25°C) 240-260 (1200°C) 110-120 (1500°C)	130 (1100°C)	114 (20°C)	—	5 (20°C) 10 (1100°C)	8,9	[1, 8, 9]
Ta-10 W	Ta	760 (25°C) 300-490 (1200°C) 105 (2000°C)	140 (1200°C) 35 (1650°C)	—	—	3,5 (25°C) 30 (2000°C)	16,8	[1]
BX4 (32Ni; 0,15 Ti; 0,25 V; 1,5 W)	Cr	950 (25°C) 45 (1150°C)	240 (1000°C)	—	—	8 (25°C) 12 (2000°C)	7,6	[1, 9]
BM3 (1,1 Ti; 0,5 Zr; 0,4 C; 1,4 Nb)	Mo	800-860 (25°C) 550 (1200°C)	250-270 (1300°C)	—	—	0,03 (25°C) 12 (1200°C)	10,2	[1]
MB-2-МП (28-32 W)	Mo	450 (20°C) 70 (1600°C)	—	330 (20°C) 240 (1600°C)	—	—	12,1	[8]
W-27 Re (27 Re)	W	1400 (25°C) 700 (1200°C)	42 (1600°C)	—	—	—	—	[1]
B-5-МП	W	1210-1310 (25°C) 400-490 (1000°C)	—	384 (20°C) 355 (1000°C) 320 (1800°C)	—	15-20 (1000°C) 58-60 (1800°C)	19,1	[8]
80ZrC + 20MoSi ₂	УВТК	272 (20°C) 156 (1200°C)	—	346 (20°C)	3,5	—	6,36	[10]
80HfC + 20MoSi ₂	УВТК	383 (20°C) 350 (1200°C) 299 (1500°C)	—	385 (20°C)	3,43	—	11,01	[10]
80TaC + 20MoSi ₂	УВТК	591 (20°C)	—	476 (20°C)	3,83	—	12,32	[10]
ZrB ₂	УВТК	350 (20°C) 210 (1400°C)	—	489 (20°C)	2,4	—	5,83	[11]
HfB ₂	УВТК	330 (20°C) 260 (1400°C)	—	480 (20°C)	—	—	10,42	[11]
C _f /C	УУКМ	120 (20°C) 140 (1000°C) 150 (1500°C) 155 (2000°C)	—	—	—	—	2,0	[12]
C _f /SiC	УККМ	224 (20°C) 250 (900°C) 265 (1200°C)	—	47 (20°C) 58 (900°C) 66 (1200°C)	—	—	2,34	[13]

Тенденция приоритетного применения материалов на основе углерода в горячих элементах конструкций изделий ракетно-космической техники, в том числе ГЛА и их ДУ, обусловлена снижением веса агрегатов при выборе данных материалов (тугоплавкие металлы и УВТК обладают значительно более высокой плотностью (табл. 1.1)). К элементам, изготавливаемым из УКМ, в частности относятся детали планера ГЛА (носовые конусы, обтекатели, экраны, ведущие кромки оперения), элементы проточных трактов ДУ (воздухозаборники, сопловые блоки, вкладыши, пилоны), корпуса радиационных источников тока, детали тормозных устройств, узлы крепления и пр. Реализация жаропрочных характеристик УКМ при высоких температурах возможна при обеспечении должного уровня защиты их от окисления, эрозии и абляции.

1.2. Методы защиты УКМ от высокотемпературного окисления

В настоящее время существуют различные методы защиты УКМ от воздействия кислородсодержащих сред, среди которых можно выделить:

- управление структурой углерода и использование его различных модификаций [14, 15];
- ингибирование матриц композиционных материалов [16-18];
- нанесение жаростойких покрытий на армирующие волокна [19, 20];
- нанесение покрытий на поверхности, контактирующие с окислительными средами [19, 21-30].

1.2.1. Управление структурой углерода и использование его различных модификаций

В работе [15] показано, что структура композиционного материала при одних и тех же составляющих компонентах, может оказывать существенное влияние на жаростойкость. Исходным волокнам придавали различную степень пористости. Для этого их подвергали предварительной термической обработке (в вакууме либо инертной атмосфере) или активации (в CO_2). Исследование проводили на низкотемпературных и высокотемпературных УУКМ, полученных по схеме, представленной на рис. 1.3.

Были подтверждены ранее обнаруженные синергетические эффекты сопротивления окислению композитов, подвергшихся горячей обработке. Они не относятся к исключительно внутренним структурным характеристикам составляющих УУКМ (т.е. высокой степени кристалличности и низкой реакционной способности использованных углеродных волокон). Пористость углеродной ткани, повышаемая при предварительной обработке, улучшала коррозионную стойкость итоговых композитов, поскольку приводила к более интенсивной пропитке углеродной ткани прекурсором матрицы. Также предполагается, что когда последующая карбо-

низация матрицы осуществляется в ограниченном пространстве, внутри пор волокон происходит явление «вынужденной карбонизации». Получаемый таким образом углерод (на границе волокно – матрица) оказывается более устойчивым к окислению, чем полученный в процессе карбонизации матрицы при отсутствии развитой пористости волокон.

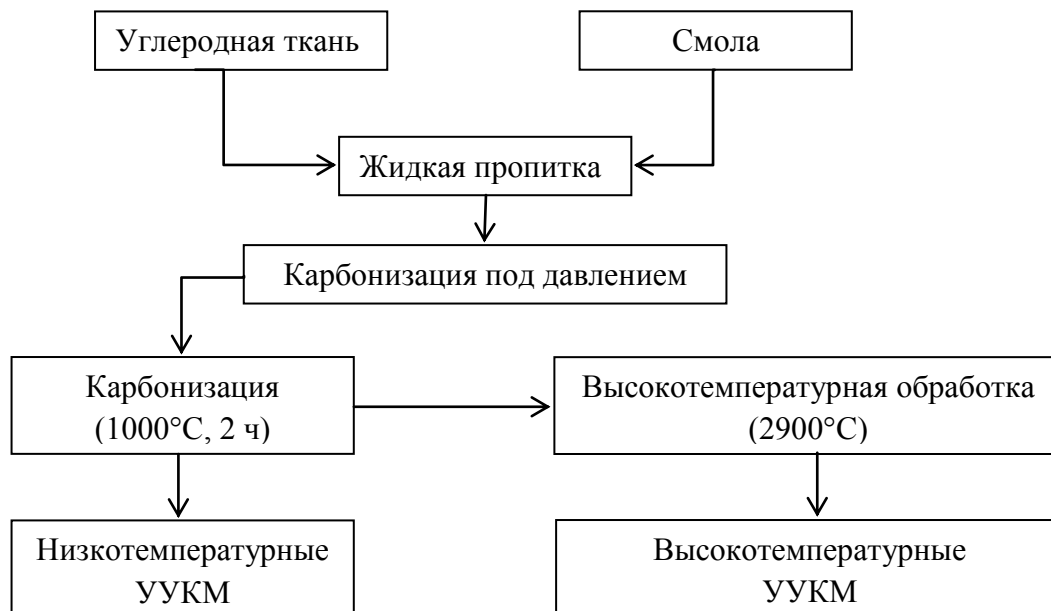


Рис. 1.3. Схема получения низкотемпературных и высокотемпературных УУКМ [15]

Дополнительная термическая обработка приводила к тому, что высокотемпературные УУКМ оказывались более коррозионностойкими, чем низкотемпературные УУКМ. Наиболее общей причиной этого является дополнительное повышение коррозионной стойкости матрицы в результате структурных изменений, а также дополнительное уменьшение пористости композитов.

Тем не менее, даже лучшие из УУКМ, полученные в исследовании [15], быстро полностью выгорали при температурах менее 900°C, что указывает на явную недостаточность этого метода для обеспечения работоспособности деталей при условиях эксплуатации, рассматриваемых в данной диссертационной работе.

1.2.2. Ингибирование матриц композиционных материалов

В целом ингибирование матриц является более эффективным методом повышения жаростойкости композиционных материалов, поскольку само по себе изменение структуры (раздел 1.2.1) не меняет химической природы углерода, определяющей его склонность к окислению при высоких температурах. Модификация матриц может осуществляться одним или комбинацией нескольких способов. Ниже рассмотрены основные из них.

Модифицирование карбидами посредством химической пропитки парами (CVI)

Метод CVI появился как развитие метода химического осаждения паров (CVD). Для получения композитов методом CVI заготовки из углеродных волокон (преформы) пропитываются УВТК-прекурсорами посредством реакционно-активных газов при температурах 900-1200°C [22]. К преимуществу этого метода относится возможность точного получения заданного химического состава матрицы. Композиты, полученные по данной технологии, обычно обладают высокими механическими свойствами и устойчивостью к абляции [31]. Относительно низкая температура технологического процесса позволяет избежать образования дефектов в их структуре. Однако довольно низкая скорость осаждения приводит к высокой стоимости и ограниченной глубине пропитки [32, 33].

Пропитка прекурсором и пиролиз (PIP)

PIP является распространенным методом введения УВТК в C_f/C композиты. Он включает пропитку заготовок из углеткани прекурсорами низкой вязкости с последующим пиролизом при высокой температуре. В качестве прекурсоров используют полимеры, содержащие компоненты, которые при пиролизе способны синтезировать необходимые карбиды, бориды, нитриды в условиях высоких температур [34]. Эта технология может использоваться для одновременного введения различных типов керамик и получения достаточно точной формы изделия после термической обработки [22]. Цикл пропитки и пиролиза повторяется несколько раз (4-10 и даже более) до достижения заданной плотности [35]. Количество циклов зависит от выхода пиролизного остатка, а эффективность процесса снижается с ростом числа пропиток. По сравнению с CVI данный метод обладает более низкой стоимостью, менее длительным технологическим циклом, более значительной глубиной пропитки. Основным недостатком PIP заключается в том, что матрица композита склонна к усадке в процессе пиролиза, что может приводить к появлению трещин и пор [34, 36].

Пропитка реакционным расплавом (RMI)

Метод RMI используется для введения карбидов или боридов в композит посредством реакции между расплавленными смесями металлов и подложкой, содержащей С или В. По сравнению с CVI и PIP данный метод обладает более низкой стоимостью и более высокой эффективностью [22]. Кроме того этот метод позволяет синтезировать гетерофазные материалы. Также с помощью RMI можно легко получать детали сложной геометрии. Однако из-за неизбежных реакций между расплавленным металлом и углеродным волокном в процессе изготовления, механические свойства получаемых композитов снижаются [37], а непрореагировавшие смеси металлов при высокотемпературной эксплуатации могут расплавляться и приводить к ползучести либо деградации остальных фаз композитов, что может пагубно сказаться на их работоспособности в целом.

Пропитка шликером (SI)

В процессе SI прекурсором является шликер – стабильная суспензия УВТК порошка в жидкости, которой пропитывают углетканевую заготовку [32]. Частицы УВТК оказываются заключенными в углеткани, а затем заготовка может быть дополнительно уплотнена с помощью PIP, CVI и других технологий [38]. Этот процесс значительно снижает стоимость введения УВТК в композиты, а также позволяет получать УВТК различного типа и в различном объеме [22]. Однако агломерация частиц зачастую приводит к блокировке пор во внешнем слое заготовки, что вызывает затруднение успешного заполнения изделия.

В качестве ярких примеров модификации матрицы можно привести введение Ta, преобразуемого в TaC в исследовании [18], либо ZrO₂, превращаемого в ZrC [16]. В обеих работах использовался метод PIP. На рис. 1.4 изображен УККМ с матрицей, содержащей ZrC (области светло-серого цвета). Также в работе [18] рассматривалась пропитка полимером, содержащим ZrB₂, выступающим в роли пассивного компонента, не превращаемого в другое соединение в процессе пиролиза.

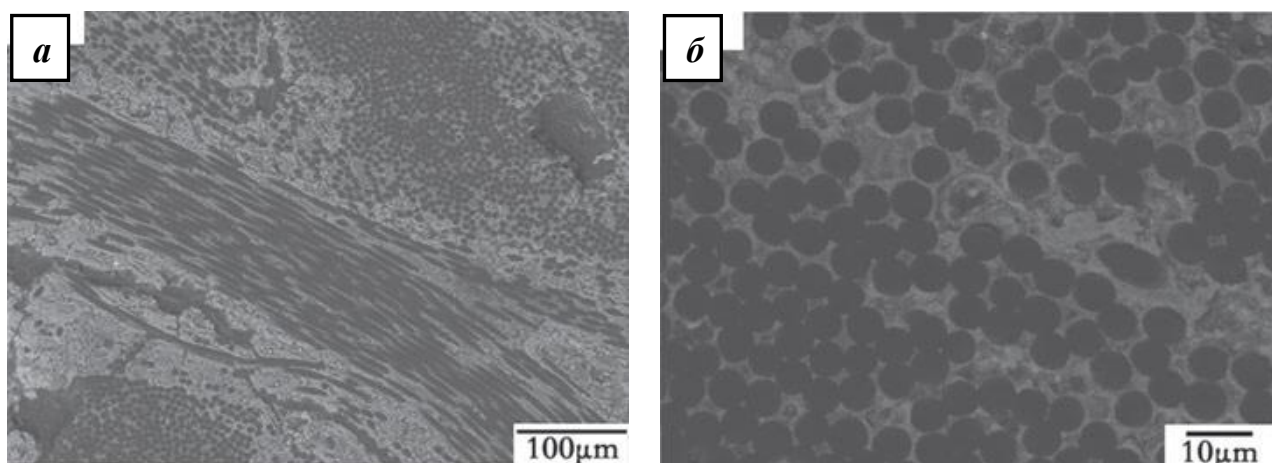


Рис. 1.4. УККМ с матрицей, модифицированной ZrC, при разных увеличениях [16]

Ингибирование матрицы как в исследовании [16], так и в [18] не привело к ухудшению механических свойств УККМ. Более того, в [18] сообщается о значительном росте прочности на изгиб и модуля Юнга модифицированных композитов: $\sigma_b = 150-345$ МПа, $E = 120-345$ ГПа – для исходного композита с матрицей SiC; $\sigma_b = 480$ МПа, $E = 490$ ГПа – для композита с матрицей, модифицированной ZrB₂; $\sigma_b = 590$ МПа, $E = 285-450$ ГПа – для композита с матрицей, модифицированной TaC.

Испытания на жаростойкость образцов из УККМ с матрицей, модифицированной ZrC, проводились с помощью кислород-пропановой горелки. Потеря массы и скорость линейного уноса составили 0,010 г/с и 0,001 мм/с соответственно. Работоспособность УККМ с матрицей, модифицированной ZrB₂ и TaC, проверялась на установке типа камеры сгорания (Airbus

Group's Environmental Relevant Burner Rig-Kerosene test facility (ERBURIG^K). В процессе испытаний образцы подвергались воздействию потока газа в течение 15 минут с реализацией температур на поверхности от 1725 до 1860°C. Анализ результатов показал, что модификация матрицы способствует повышению жаростойкости УККМ. Более подробные условия выполненных испытаний в работах не сообщаются.

1.2.3. Нанесение жаростойких покрытий на армирующие волокна

Нанесение покрытий на углеродные волокна осуществляется еще до стадии пропитки с целью обеспечения их защиты от окисления и взаимодействия с матрицей. Также наличие покрытий может благоприятно влиять на механические свойства композиционного материала в целом [19]. Это объясняется повышением адгезии углеродного волокна и матрицы, что влияет на механизм диссипации энергии при механической нагрузке, заключающийся в торможении распространения магистральной трещины в присутствии волокон, увеличивающем работу разрушения за счет отслоения волокна и его вытягивания из матрицы. Примерами материалов для нанесения покрытий на углеродные волокна являются SiC, HfB₂, TiB₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃. Ниже рассмотрены основные методы получения покрытий.

Химическое осаждение из газовой (паровой) фазы (CVD)

Основа CVD-процесса [19, 39-47] заключается в нанесении покрытий из прекурсора, взвешенного в газовой фазе, который при высокотемпературном разложении образует на поверхности волокон требуемое покрытие. Успешным примером применения данной технологии является исследование [39]. В нем посредством CVD технологии на поверхности углеродных волокон получали SiC покрытие. В качестве прекурсора использовали метилтрихлорсилан CH₃SiCl₃. Для взвешивания частиц прекурсора применяли поток очищенного водорода H₂, выполняющего роль несущего газа. Часть H₂ проходила через испаритель, содержащий CH₃SiCl₃ при 25°C, и переносила его в реактор, в котором поддерживалась температура в интервале 1097-1250°C. Остатки связующего выжигались на воздухе при 400°C.

Реакционное осаждение из газовой фазы (RCVD)

RCVD [48-50] – модификация CVD метода, более подходящая для нанесения УВТК составов, которые получают посредством реакции волокна с прекурсором, взвешенным в несущем газе. По такой технологии в работе [48] на SiC волокнах было получено покрытие TaC, защищающее волокна от коррозии и взаимодействия с матрицей. В герметичный реактор, подключенный к вакуумной системе, помещалась стружка Ta вместе с кристаллами йода. В качестве несущего газа использовался аргон. Образующиеся летучие йодиды тантала TaI₄, TaI₅ реагировали с волокнами SiC с образованием на поверхности слоя TaC.

Золь-гель технологии

В золь-гель технологиях [51, 52] углеродное волокно пропитывается жидким прекурсором, который затем претерпевает химическую реакцию. Преимущество данного метода перед CVD и RCVD заключается в том, что технологический процесс проводится при комнатной температуре и давлении, отличается невысокой стоимостью.

В работе [51] посредством золь-гель технологии на поверхности углеродных волокон получалось оксидное покрытие SiO_2 или TiO_2 , которое затем при нагреве в вакууме превращалось в SiC или TiC соответственно. Прекурсором для получения покрытия SiO_2 был раствор соляной кислоты HCl (1 М), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, этанола и воды в соотношении 0,4:1:4:10. Прекурсором для получения покрытия TiO_2 был раствор ацетона, бутанола и диоксида титана в соотношении 1:6:2. Волокна погружались в золь на 15 сек, затем сушились в течение 30 мин. Оксидный слой уплотнялся первой термообработкой, включавшей нагрев до 1000°C со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и изотермическую выдержку в течение 30 мин. Итоговый карбидный слой получался в результате второй термообработки при 1450°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Электролитическое и электрофоретическое осаждение из растворов

Электролитическое осаждение может осуществляться по катодной либо анодной схеме. Однако анодная схема ограничивает круг доступных для нанесения материалов, а также подложек. Поэтому значительное внимание уделяется катодному электролитическому осаждению (CELD) в связи с возможностью получения покрытий на различных подложках [53]. Согласно данной схеме ионы или комплексы металлов гидролизуются под напряжением с образованием оксидных или гидроксидных пленок на подложке-катоде.

Электрофорезное осаждение (EPD) осуществляется посредством движения заряженных частиц в сторону электрода под действием электрического поля. В зависимости от заряда частиц различают анодное и катодное осаждение. Показано, что EPD может быть использовано для уплотнения волокнистых композитов с использованием волокон в качестве электродов [54].

В работе [53] с помощью электролитического и электрофоретического осаждения на углеродных волокнах получали покрытия ZrO_2 и Al_2O_3 . Электролитическое осаждение осуществлялось в электростатическом режиме с подложкой-катодом и двумя платиновыми анодами. Осаждение проводилось при 1°C либо при комнатной температуре в специальных электролитах. Плотность тока в процессе осаждения составляла от 3 до $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$, время осаждения – до 5 минут. Электрофоретическое осаждение осуществлялось между двух параллельных электродов. Расстояние между катодом и анодом составляло 1-5 см при постоянном напряжении в интервале 50-200 В. Время осаждения варьировалось от 10 с до 5 мин. Покрытия толщиной до 5 мкм формировались в несколько циклов осаждения с последующей сушкой на воздухе.

Высокотемпературное осаждение из солевых растворов

В данном методе реакция между углеродными волокнами и наносимым металлом происходит при нагреве в среде расплавленных солей. По сравнению с CVD данный метод позволяет проводить осаждение при низкой температуре, не требует использования сложных реагентов и не приводит к получению нестехиометрических продуктов реакций [54].

В работе [56] волокна диаметром 6-7 мкм погружались в ацетон на несколько часов для удаления связующего агента, а затем сушились. Молярное отношение порошка тантала к углеродным волокнам для реакции в расплавленной соли составляло $Ta:C = 1:2,5$. Волокна помещались в тигель из оксида алюминия и покрывались смесью порошка циркония и солей (LiCl, KCl, и KF). Затем тигель размещался в вертикальной печи и нагревался до температур 950-1100°C от 0,5 до 5 ч в атмосфере аргона. Далее печь охлаждалась до комнатной температуры, тигель вынимался и промывался в дистиллированной воде для вымывания солей. Волокна с покрытием разделялись и сушились при 120°C в течение 2 ч.

Шликерно-обжиговый метод (SI)

Данный метод заключается в погружении волокон в суспензию частиц покрытия в растворителе, называемую шликером, с последующей сушкой и обжигом. К преимуществам шликерно-обжиговой технологии относятся простота, экономичность и минимизация вредного воздействия на окружающую среду.

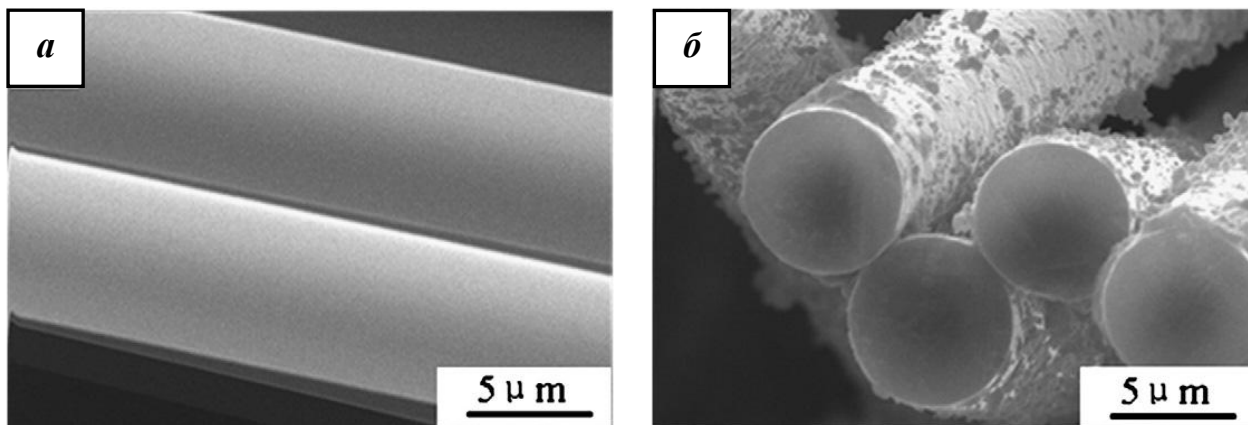


Рис. 1.5. Микроструктура углеродных волокон M40 без покрытия (*а*) и с SiC-покрытием толщиной 150 нм (*б*) [20]

В исследовании [20] покрытие SiC наносилось на углеродные волокна марки M40 посредством их окунания в шликер, содержащий кремний и графит в соотношении 1:1, с последующим обжигом при температурах от 1000 до 1450°C в инертной атмосфере аргона. Типичный вид волокон до и после нанесения покрытия представлен на рис. 1.5. Толщина SiC-покрытия после нанесения составила порядка 150 нм. Сравнительные испытания на жаростойкость волокон на воздухе показали, что после окисления при 600°C в течение 180 мин масса во-

локон без покрытия составила 74 % от исходной, а масса волокон с покрытием – 92 %, тогда как при 700°C, 60 мин – 59 и 85 % соответственно. Результаты, безусловно, свидетельствуют о повышении жаростойкости углеродных волокон посредством формирования покрытия. Однако достигнутые параметры жаростойкости значительно уступают уровню, необходимому для эксплуатации деталей в условиях, рассматриваемых в настоящей диссертационной работе.

1.2.4. Нанесение жаростойких покрытий на поверхность УКМ

Основная задача нанесения внешнего антиокислительного покрытия на УКМ – обеспечение жаростойкости посредством механического изолирования защищаемой подложки от агрессивной среды. Использование в составе покрытий УВТК материалов, устойчивых до 2500°C и более, а также направленность их действия – защита УКМ без ограничений, возникающих при использовании выше перечисленных методов, так или иначе затрагивающих внутреннюю структуру, а, значит, вынужденно влияющих на механические характеристики и внутреннюю химическую стойкость композитов, делают данный подход наиболее эффективным способом защиты УКМ в скоростных потоках окислительных газов. Все ранее описанные технологии, используемые для нанесения покрытий на отдельные волокна, могут быть применены и для создания покрытий на внешней поверхности УКМ, однако в этом случае имеются и дополнительные методы.

Пакетная цементация (PC)

Согласно данной технологии [22, 57] деталь из УКМ помещается в порошок-прекурсор, который при нагреве диффундирует в поверхностные слои матрицы и формирует покрытие определенной толщины с высокой прочностью адгезионной связи с подложкой. К плюсам этой технологии относится простота, экономичность и возможность получения градиентных покрытий [57]. К минусам – изменение размеров заготовок после нанесения покрытий.

Плазменное напыление (PS)

Плазменное напыление [22, 58] – процесс газотермического напыления, в котором наносимое вещество в виде порошка или проволоки подается в поток плазмы, ускоряется при прохождении сопла плазматрона и переносится на подложку в виде расплавленных или полурасплавленных частиц. Эта технология также является относительно простой и экономичной с точки зрения расхода наносимого вещества, а также позволяет точно контролировать толщину получаемого слоя [58]. Однако покрытиям, полученным таким способом, свойственна пористость и низкая адгезия к подложке.

Более полный обзор по методам нанесения жаростойких покрытий и их эксплуатационным и специальным свойствам представлен в работах [6, 19, 22, 25, 28, 59-64], в том числе в об-

зорах [60-64], проведенных в рамках настоящей работы. Ниже представлены лишь те сведения, которые необходимы для постановки задачи исследования.

Таким образом, можно заключить, что управление структурой углерода не позволяет обеспечить защиту УКМ в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками окислительных газов, что связано с его химической природой (крайне интенсивно выгорает при температурах более 1000°C). Нанесение покрытий на углеродные волокна является несколько более эффективным способом защиты, однако этот метод не повышает жаростойкость матриц УКМ, а спектр используемых покрытий ограничен необходимостью сохранения механических свойств на границе матрица-волокно, что в сумме также приводит к невозможности обеспечения надежной защиты УКМ в рассматриваемых условиях. Ингибирование матрицы УКМ является перспективным методом, позволяющим получать композиты с более высоким комплексом характеристик жаростойкости и жаропрочности. Однако этот метод несет ограничения, сходные с ограничениями при нанесении покрытий на волокна – модифицирование матрицы не должно ухудшать механические свойства композита. К тому же, при таком подходе неизбежно окисление по углеродному волокну. Создание внешних жаростойких покрытий на УКМ следует признать наиболее эффективным способом обеспечения их работоспособности в скоростных газовых потоках, поскольку покрытия не несут дополнительных функций кроме противоокислительных и специальных (стойкость к эрозии, низкая каталитичность, излучательная и отражательная способности), а, значит, могут обладать оптимальной для обеспечения жаростойкости архитектурой. Остальные методы защиты УКМ могут использоваться в комплексе с нанесением покрытий с целью повышения общей эффективности и надежности конструируемой системы защиты.

1.3. Требования к защитным покрытиям, работающим в скоростных высокоэнтальпийных потоках окислительных газов

Наиболее теплонагруженные детали планеров и ДУ перспективных ЛА в процессе эксплуатации испытывают воздействие скоростных высокоэнтальпийных потоков кислородсодержащих газов, что вызывает деградацию структуры применяемых жаропрочных материалов и защитных покрытий. Чтобы сформулировать требования к защитным покрытиям, работоспособным в таких условиях, необходимо рассмотреть проблемы, возникающие при функционировании горячих конструкций, например, острых ведущих кромок или конусов носовых обтекателей, в реальных условиях эксплуатации или приближенных к ним.

Повышение скорости полета, маневренности и аэродинамического качества перспективных ГЛА привели к необходимости уменьшения радиусов ведущих кромок. Так, в многоразовых космических кораблях прошлого века – Буран (СССР), Space Shuttle (США) радиусы ведущих кромок достигали десятков сантиметров, а в современных ЛА радиусы кромок составляют десятые доли миллиметра. Расчеты показывают, что температура цилиндрической поверхности кромки повышается с уменьшением ее радиуса R_n . В первом приближении взаимодействие острой кромки с потоком можно описать следующим образом [65]: конвективный тепловой поток, подводимый к поверхности вблизи точки торможения, отводится посредством кондукции (теплопроводности) к более холодным областям кромки, от которых тепло переизлучается в окружающее пространство (рис. 1.6).

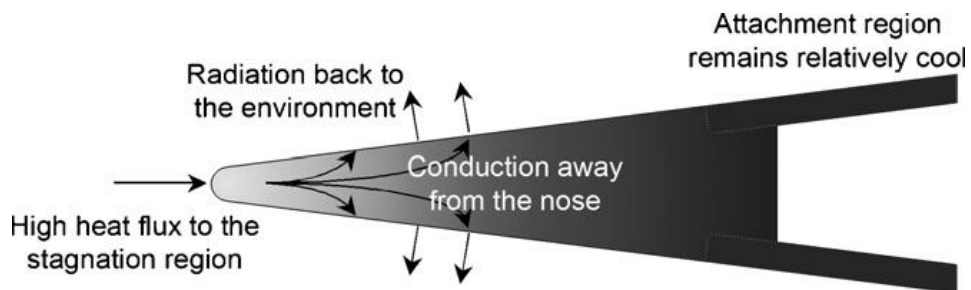


Рис. 1.6. Схема теплообмена ведущей кромки с гиперзвуковым потоком [65]

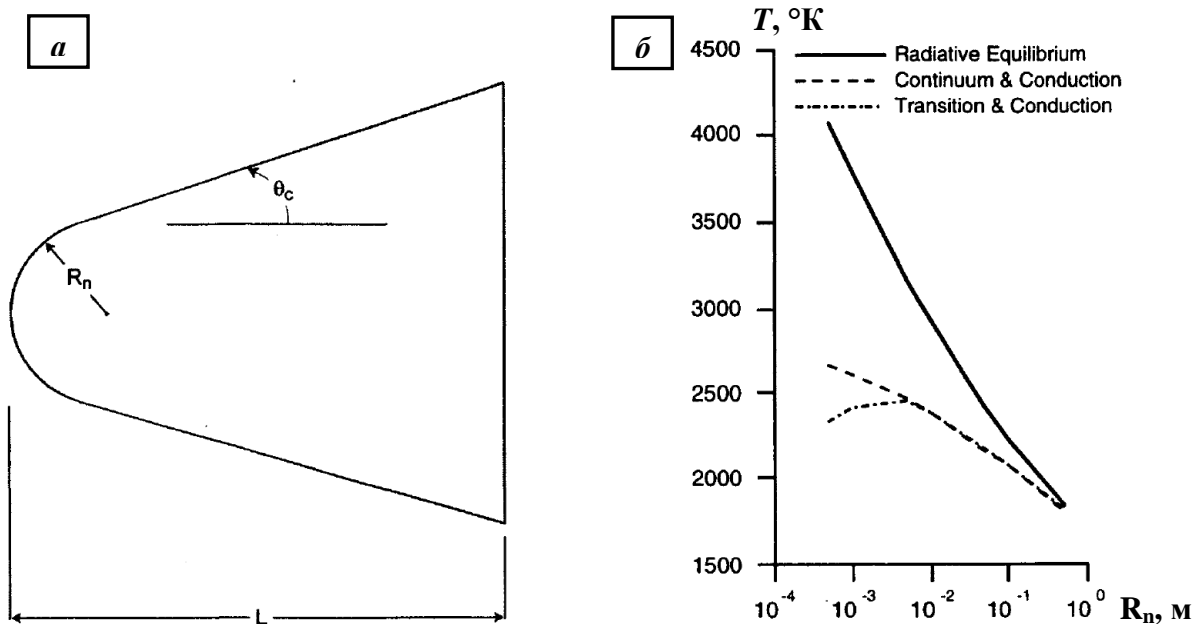


Рис. 1.7. Схематическое изображение сечения ведущей кромки с радиусом скругления R_n и полууглом θ_c (а); зависимость температуры в точке торможения потока T от радиуса кромки R_n с полууглом $\theta_c = 15^\circ$ и степенью черноты поверхности $\varepsilon = 0,62$ при полете на высоте 60 км со скоростью 5,2 км/с (~ 15 Мах) (б) [3]

Расчетные температуры для кончика ведущей кромки, полученные в работе [3] по моделированию тепловых процессов в ГЛА SHARP-CTV, представлены на рис. 1.7. Сплошной линией на рисунке изображена температура, при которой достигается равновесие между конвективным подводом тепла от газового потока и отводом тепла в результате излучения. Пунктирной линией обозначена температура на поверхности кромки с учетом теплоотвода в глубину детали и при допущении, что поток газа является сплошной средой. Штрихпунктирной линией показана температура на поверхности кромки с учетом масштабного фактора, требующего рассмотрения газового потока как системы дискретных частиц при достаточно малом радиусе R_n . Также в результате моделирования построена кривая аэротермического ограничения (рис. 1.8), отделяющая режимы полета ГЛА, при которых температура на поверхности кромки ($R_n = 0,005$ м, $\theta_c = 15^\circ$, $\varepsilon = 0,62$) превышает заданное критическое значение $T_{\text{limit}} = 2280^\circ\text{C}$, от режимов полета с реализацией $T < T_{\text{limit}}$.

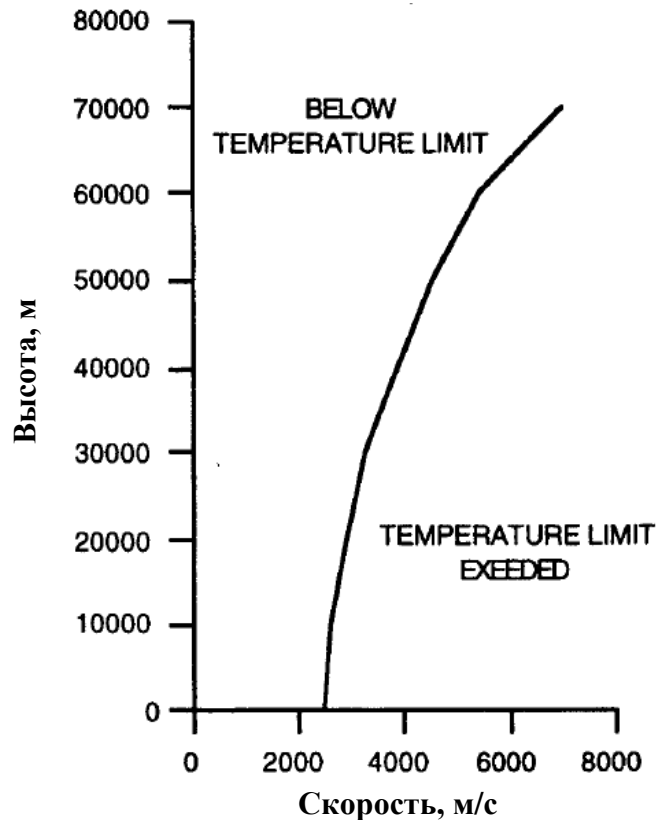


Рис. 1.8. Кривая аэротермического ограничения режимов полета ГЛА с реализацией температур на поверхности кромки $T < T_{\text{limit}} = 2280^\circ\text{C}$ [3] ($R_n = 0,005$ м, $\theta = 15^\circ$, $\varepsilon = 0,62$)

Однако приведенные выше модели не учитывают протекание процессов гетерогенной рекомбинации атомов и ионов диссоциированных и ионизированных плазменных потоков на активных центрах поверхности деталей. При учете реакций рекомбинации взаимодействие ведущей кромки или носового обтекателя с гиперзвуковым потоком можно описать следующим

образом [65]. Набегающий поток формирует перед объектом ударную волну (рис. 1.9). Точка торможения потока расположена на поверхности детали, перпендикулярной направлению потока. Газ, проходящий через ударную волну, испытывает сжатие с увеличением плотности, давления, статической энтальпии и температуры. При достаточно высокой энтальпии газ склонен к диссоциации и ионизации. В условиях земной атмосферы диссоциация заключается в разложении молекул N_2 и O_2 на реакционноактивные атомы N и O . Из-за более низкой энергии связи (5,1 eV против 9,8 eV) молекулы O_2 диссоциируют при более низком уровне энтальпии, чем молекулы N_2 . Рекомбинация этих атомов на поверхности деталей в молекулы, протекающая с выделением тепла, может внести значительный вклад в подводимые тепловые потоки и реализуемые равновесно-радиационные температуры.

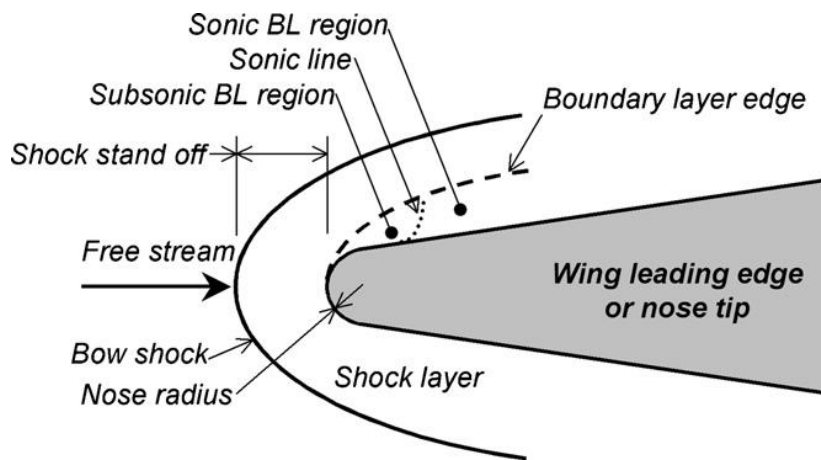


Рис. 1.9. Явления, протекающие при взаимодействии гиперзвукового потока с ведущей кромкой [65]

Оценить вклад гетерогенной рекомбинации атомов в тепловой поток в условиях скоростного полета на разных высотах можно по расчетам, выполненным в работе [67]. На рис. 1.10 представлены результаты оценок, проведенных в точке торможения потока на сфере диаметром 0,3 м, летящей со скоростью 7,295 км/с. Как видно, отношение реального теплового потока Q (с учетом поглощения энергии в результате диссоциации молекул с последующим выделением через рекомбинацию атомов) к равновесному тепловому потоку $(Q_w)_{eq}$ (без учета диссоциации и рекомбинации) минимально на промежуточных высотах полета, при которых процесс диссоциации может привести к поглощению более чем половины теплового потока. При этом для поверхности, обладающей высокой каталитической активностью, это отношение стремится к единице (вся энергия, затраченная на диссоциацию, выделяется в процессе рекомбинации). Это демонстрирует необходимость обеспечения минимально возможной каталитичности поверхности покрытия. При больших высотах полета влияние процесса диссоциации атомов на тепловой поток уменьшается, поскольку область ударной волны оказывается разреженной и частота со-

ударений атомов снижается. При малых высотах область ударной волны является настолько плотной, что граничный слой оказывается околоравновесным и атомы рекомбинируют в граничном слое еще до попадания на поверхность изделия.

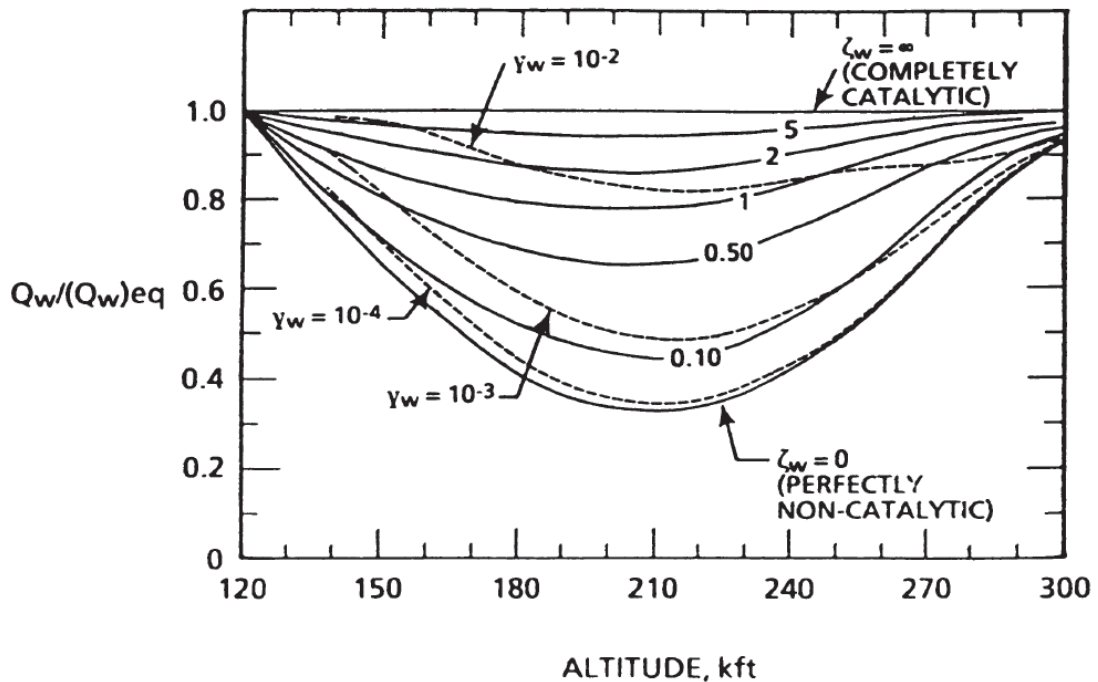


Рис. 1.10. Зависимость отношения Q_w к $(Q_w)_{eq}$ от высоты полета в килофутах при различных значениях каталитичности поверхности γ_w [67]. Q_w и $(Q_w)_{eq}$ – тепловые потоки с учетом процессов диссоциации и рекомбинации и без учета соответственно

Другим важным аспектом воздействия гиперзвукового потока на поверхность являются возникающие касательные напряжения $\tau_{тр}$ и напряжения сдвига $\tau_{сд}$, линейно возрастающие от толщины покрытия [68]. Это накладывает ограничения на рациональную толщину формируемых покрытий, которая должна составлять порядка 80-120 мкм. Более того, механическое воздействие потока вызывает унос отдельных частиц и ускоряет стекание фаз, находящихся в вязко-текучем состоянии, что приводит к оголению неокисленных компонентов покрытий и интенсификации процессов их окисления, сопровождаемых тепловыделением.

Таким образом, из условий эксплуатации УКМ с противоокислительными покрытиями в гиперзвуковых потоках кислородсодержащих газов вытекают следующие три группы требований, которым должны отвечать создаваемые защитные покрытия.

1. Первая группа включает требования, традиционно предъявляемые к жаростойким покрытиям [68]:

- защита УКМ от высокотемпературной газовой коррозии;
- высокая прочность сцепления с подложкой (адгезия) и механическая прочность (когезия);

- химическая совместимость с УКМ, т.е. отсутствие химического взаимодействия на границе раздела подложка-покрытие с образованием нежелательных фаз;
- близость КТЛР покрытия и УКМ в целях предотвращения растрескивания при термоциклировании и обеспечения заданной термостойкости;
- стабильность свойств при эксплуатации, т.е. минимизация изменения физико-химических характеристик, как покрытия, так и защищаемого материала.

2. Специальные требования, вытекающие из необходимости обеспечения работоспособности покрытий в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками газов, включены во **вторую группу**.

- Стойкость к эрозионному уносу в потоках.

Как было указано ранее, воздействие гиперзвукового потока может вызывать механический унос отдельных частиц и ускорять стекание жидких фаз, приводя к интенсификации процессов окисления или даже к оголению подложки. Повышение стойкости к эрозии и стеканию можно обеспечить наличием в структуре покрытий каркасных тугоплавких фаз.

- Сверхбыстрое самозалечивание случайных дефектов в покрытии.

Теоретический анализ причин разрушения традиционных покрытий силицидного типа в скоростных потоках газов показал [69], что высокую опасность представляют дефекты в структуре покрытий (поры, трещины, несплошности), т.к. увеличивают вероятность подвода дополнительного количества тепла. Быстрое самозалечивание дефектов при наличии в покрытии фаз, находящихся в процессе эксплуатации в вязко-текучем состоянии, может предотвратить их разрушение.

- Способность кратковременно выдерживать локальные аномальные перегревы.

Известно, что максимальный разогрев поверхности происходит в области, находящейся сразу за ламинарно-турбулентным переходом потока. На расположение зоны ламинарно-турбулентного перехода влияют как неизменные конструкционные факторы (стыки сегментных конструкций, радиус передней кромки и другие геометрические параметры), так и факторы, постоянно изменяющиеся в процессе полета и не всегда подлежащие учету. К ним, в первую очередь, относятся шероховатость поверхности, претерпевающая изменения в процессе эксплуатации покрытия, и параметры самого потока (температура, скорость и др.) [70]. Наличие случайных факторов, влияющих на расположение зоны перехода от ламинарного течения к турбулентному, определяет возможность случайного возникновения зон локального перегрева, значительно ускоряющих деградацию структуры защитного покрытия.

- Заданные оптические свойства поверхности (степень черноты, отражение).

Высокая степень черноты покрытий ϵ позволяет интенсифицировать процесс переизлучения полученного тепла в окружающее пространство, что важно при организации систем тепловой защиты планеров скоростных ЛА. Однако температуры на поверхности деталей проточных трактов ДУ, как правило, ниже температур газового потока и, таким образом, лучевой теплообмен с газовым потоком приводит к дополнительному нагреву. Поэтому при обеспечении тепловых режимов ДУ покрытия должны иметь высокую теплоотражающую способность с целью максимизации сброса тепла через материал.

- Низкая каталитичность поверхностных слоев.

При минимальной каталитичности поверхности ($\gamma_w \rightarrow 0$) тепло, затраченное на диссоциацию молекул в газовом потоке, не будет возвращаться к поверхности детали в результате рекомбинации атомов, а, следовательно, тепловой поток будет минимален.

3. К третьей группе требований относятся технологические:

- простота и воспроизводимость способа формирования покрытия;
- применимость метода нанесения покрытия на элементы конструкций различной сложности;
- возможность ремонта, обработки, нанесения слоев регулируемой толщины;
- качество и чистота поверхности.

Таким образом, жаростойкое покрытие должно комплексно удовлетворять целому ряду перечисленных выше требований, определяемых условиями работы конкретного агрегата или его конструктивного элемента. Такие различия, как температура на поверхности, давление окружающей среды, зависящее от высоты полета и положения детали в изделии (внешнее либо внутреннее), также должны учитываться при разработке или выборе защитного покрытия.

1.4. Жаростойкие защитные покрытия для углеродсодержащих материалов

Жаростойкие покрытия на УКМ, предназначенные для работы в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками окислительных газов, обычно включают, по крайней мере, три слоя, совместно обеспечивающих выполнение требований, сформулированных в разделе 1.3.

Барьерно-компенсационный слой, предварительно наносимый непосредственно на подложку с целью препятствия химического взаимодействия между ней и основным слоем покрытия, а также для замедления процессов встречной диффузии. Другой важной функцией этого слоя является обеспечение совместимости материалов покрытия и подложки по КТЛР.

Основной слой, выполняющий центральную роль в обеспечении жаростойкости и определяющий тип покрытия.

Оксидный слой, образующийся на поверхности основного слоя покрытия в результате его окисления и пассивирующий окислительные процессы в целом.

Поскольку барьерно-компенсационный слой подбирается и наносится отдельно, исходя из физико-химической совместимости материалов подложки и основного слоя покрытия, а оксидный слой является вторичным, дальнейшая классификация покрытий в работе будет проводиться по материалу основного слоя.

В покрытиях оксидного класса отсутствует различие между основным и оксидным слоями. Примером покрытий этого класса являются композиции, получаемые на основе тугоплавких оксидов Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , MgO , BeO , ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 и др. [6, 71-72]. Как правило, их наносят методами газотермического напыления или электрофореза с последующей термообработкой. Однако такие покрытия не способны обеспечить эффективную защиту УКМ от окисления при высоких температурах, поскольку тугоплавкие оксиды являются хрупкими и склонны к растрескиванию в процессе термоциклирования.

Другим примером покрытий оксидного класса являются стеклокерамические покрытия на основе композиций из стекла и тугоплавких соединений. Основу данных покрытий составляет матрица, как правило, из боро- или алюмоборосиликатного стекла, переходящая при температурах эксплуатации в вязко-пластичное состояние и способная «залечивать» трещины, поры и другие дефекты, присутствующие в покрытии. Типичные температуры размягчения стекломатрицы составляют 1200-1400°C. Для повышения устойчивости основного слоя покрытий эрозионному уносу в скоростных газовых потоках, в стекломатрицу вводят тугоплавкие частицы силицидов, карбидов, боридов (реже оксидов и нитридов) металлов IV-VI групп [6, 71, 73, 74]. Наличие относительно легкоплавкой матрицы позволяет наносить покрытия данного класса по простой и экономичной технологии шликерно-обжигового наплавления. Однако при повышении температуры эксплуатации неизбежно снижается вязкость стеклофазы и одновременно повышается давление насыщенных паров SiO_2 и B_2O_3 , составляющих основу матрицы. Это в совокупности приводит к стеканию, сублимации и уносу покрытий. В работе [73] показано, что покрытия на основе даже самой вязкой кремнеземной стеклообразной фазы принципиально не могут выполнять защитные функции длительное время при температурах, превышающих $T_w = 1600-1700^\circ C$, даже в условиях статического взаимодействия с воздушной средой.

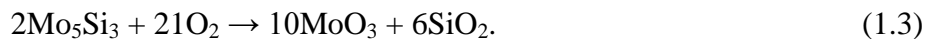
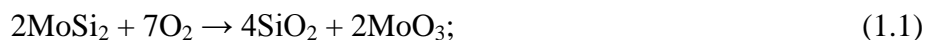
Таким образом, покрытия на основе оксидных систем являются малоперспективными для защиты УКМ в рассматриваемых условиях и не будут рассматриваться более детально.

1.4.1. Однофазные покрытия

В качестве основных компонентов такого рода покрытий наиболее часто используются тугоплавкие бориды, карбиды, силициды, способные при окислении образовывать на поверхности защитные оксидные пленки [6].

Несмотря на то, что тугоплавкие бориды переходных металлов являются одними из наиболее распространенных компонентов исследуемых в настоящее время жаростойких покрытий, формируемый на их поверхности при окислении защитный слой B_2O_3 начинает испаряться под воздействием газового потока уже при $1200^\circ C$ [75] и не способен обеспечить защиту УКМ при температурах выше $1500^\circ C$ [22, 76]. Поэтому бориды не могут использоваться в качестве однофазных защитных покрытий на УКМ [22] в рассматриваемых условиях.

Испарение защитной пленки кремнезема при $1700-1750^\circ C$ из-за высокого давления насыщенных паров SiO_2 ограничивает применимость силицидных покрытий. Характерным примером однофазного силицидного покрытия является покрытие на основе $MoSi_2$, полученное сверхзвуковым плазменным напылением на УКМ [77]. Покрытие представляет собой твердый, устойчивый к эрозии слой $MoSi_2$, который при окислении образует оксидную пленку SiO_2 , вторичный силицид Mo_5Si_3 , а также летучий оксид MoO_3 по реакциям:



После испытаний в печи при $1500^\circ C$ на воздухе в течение 400 ч потеря веса образцов с покрытием составила всего 1,14 %, в то время, как для одиночного слоя SiC при испытаниях по тому же режиму, потеря веса за 9 ч была 7,4 %. Микроструктура покрытия после испытаний представлена на рис. 1.11. Видно, что слой $MoSi_2$ полностью израсходован, а подложка покрыта слоем Mo_5Si_3 и SiO_2 . Также сообщается, что Mo_5Si_3 обладает значительно более высокой трещиностойкостью, чем $MoSi_2$, что может оказывать дополнительный положительный эффект на защитную способность покрытия при высоких температурах. Микротрещины в покрытии (рис. 1.11а) появились в результате быстрого охлаждения от $1500^\circ C$ до комнатной температуры после удаления образца из печи. Но, несмотря на отличные показатели жаростойкости покрытий при температурах, рассмотренных в работе [77], при более высоких температурах пленка SiO_2 теряет свою защитную способность и для таких условий эксплуатации необходимо применять покрытия с модифицированной оксидной пленкой.

Наибольшее распространение получили однофазные покрытия на основе карбидной керамики: SiC , HfC , ZrC , TaC . Так, в кислородсодержащих средах при температурах, не превышающих $1700-1750^\circ C$, SiC окисляется с образованием кремнезема SiO_2 , способного заполнять

дефекты покрытия, увеличивая его газоплотность [78]. При более высоких температурах структура покрытий на основе SiC становится пористой и подверженной воздействию кислорода, поэтому карбид кремния не подходит для защиты УКМ от сверхвысокотемпературного окисления [79].

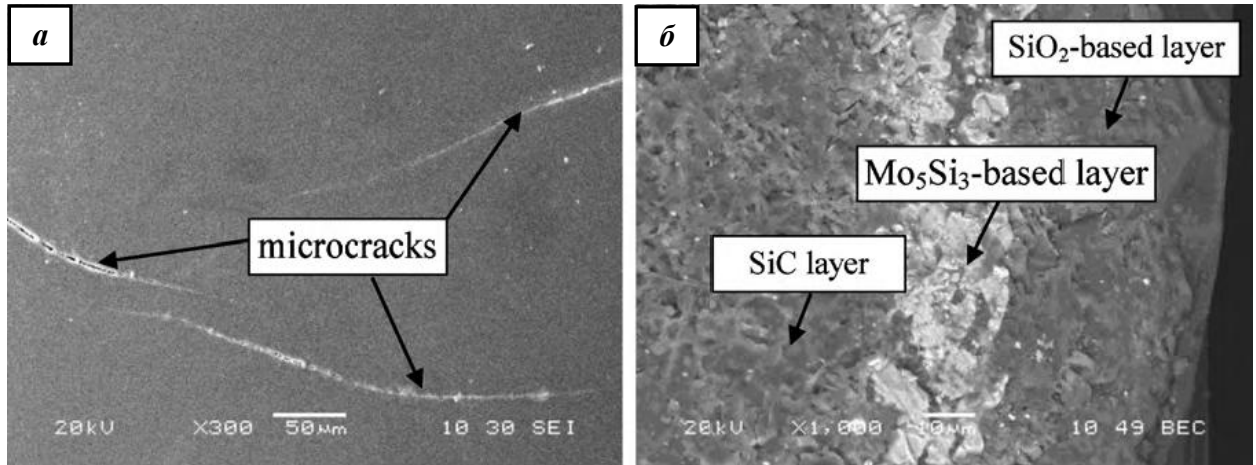


Рис. 1.11. Микроструктура покрытия на основе MoSi_2 на УКМ после окисления на воздухе при 1500°C , 400 ч [77]: *a* – микротрещины в поверхностном слое SiO_2 , *б* – поперечное сечение

Температуры плавления карбидов гафния, циркония и тантала много выше SiC, поэтому при разработке однофазных покрытий на УКМ им отдается предпочтение. Показано [80-85], что покрытия ZrC, HfC и TaC в значительной степени улучшают устойчивость УКМ к воздействию кислородсодержащих сред при высоких температурах. Например, исследование процесса окисления TaC в температурном диапазоне $20\text{-}2000^\circ\text{C}$ [81] позволило определить, что в диапазоне $900\text{-}1500^\circ\text{C}$ за счет фазовых превращений формируется орторомбический Ta_2O_5 с последующим переходом в жидкое состояние, способное обеспечить защиту до 2000°C и выше. Однако авторы работы [32] указывают на ухудшение стойкости УКМ к абляции при добавлении TaC в состав матрицы за счет интенсивного механического уноса жидкого Ta_2O_5 . Несогласованность результатов, полученных в [32, 81], может быть связана с различными условиями проведения экспериментов.

Покрытия HfC и ZrC также могут применяться в качестве диффузионных барьеров для кислорода, повышающих сопротивление абляции (табл. 1.2). Исследование структуры покрытий HfC после абляции [82] подтвердило, что образованные на поверхности фазы HfO_2 и HfC_xO_y обеспечивают барьер для диффузии кислорода, при этом отрицательные скорости абляции указывают на увеличение толщины C_f/C композитов в ходе окисления за счет роста однородных оксидных пленок [22]. Покрытия ZrC на УКМ также демонстрируют хорошую устойчивость к абляции [83], объясняемую образованием тугоплавкого оксида ZrO_2 , затрудняющего проникновение кислорода вглубь и создающего в покрытии градиент температур. Защитное

действие покрытий HfC и ZrC сохраняется вплоть до исчерпания основного (не окисленного) компонента.

Табл. 1.2. Результаты огневых газодинамических испытаний УКМ с покрытиями на основе однофазной керамики

Материал покрытия	Параметры эксперимента				Скорость массовой абляции, мг/с	Скорость линейной абляции, мкм/с	Источник
	Время, с	T, °C	Расход O ₂ , л/с	Расход C ₂ H ₂ , л/с			
SiC	30	2800	1,96	0,696	1,00	6,50	[84]
HfC	60	3000	0,42	0,31	-0,35	-0,86	[82]
ZrC	60	2500	1,96	0,696	1,1	8,0	[85]
Zr _{0,8} Ti _{0,2} C _{0,74} B _{0,26}	60	2500	1,96	0,696	0,14	3,5	[85]

Разрабатываются и сложные карбиды, например, в исследовании [85] получено покрытие Zr_{0,8}Ti_{0,2}C_{0,74}B_{0,26}, представляющее собой твердый раствор замещения с низким содержанием бора и демонстрирующее сопротивление абляции вплоть до 3000°C. Формируемый при высоких температурах на поверхности сложный оксид Zr_{0,80}Ti_{0,20}O₂ характеризуется плотной каркасной структурой, способностью самовосстановления за счет снижения вязкости ZrO₂ при легировании титаном и низкой проницаемостью кислорода. Кроме того, пониженное содержание бора в Zr_{0,8}Ti_{0,2}C_{0,74}B_{0,26} по сравнению с ZrB₂ приводит к снижению массовых потерь и уменьшению количества пор и трещин, возникающих при испарении B₂O₃.

Тем не менее, однофазные покрытия не могут рассматриваться как оптимальные для защиты УКМ в силу того, что их оксидная пленка либо состоит из тугоплавких оксидов с температурой плавления намного выше температур эксплуатации покрытий, либо представляет собой вязко-пластичный слой, не армированный тугоплавкими частицами. В первом случае оксидная пленка является негазоплотной, хрупкой и неустойчивой к термоциклированию, во втором – обладает недостаточной стойкостью к эрозионному уносу.

1.4.2. Многофазные покрытия на основе УВТК

Многофазные покрытия являются более перспективными, чем однофазные. Широкое распространение получили покрытия на основе тугоплавких карбидов, боридов, силицидов переходных металлов IV-VI групп (Nb, Ta, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Hf) и их комбинаций.

В работе [86] представлено покрытие, состоящее из внутреннего слоя MoSi₂ и внешнего ZrB₂, полученное на C_f/C композите пакетной цементацией. При окислении ZrB₂ образуются оксиды B₂O₃ и ZrO₂, которые при взаимодействии с кремнеземом (продукт окисления MoSi₂) формируют гетерогенную оксидную пленку, представленную боросиликатным стеклом и жаро-

стойкими частицами $ZrSiO_4$ (циркон) с КТЛР, близким к SiC. Частицы циркона снижают диффузионную проницаемость пленки по кислороду и обеспечивают эффект пиннинга (затрудняют распространение трещин в покрытии). После окисления на воздухе при 1500°C в течение 510 ч покрытие потеряло только 0,5 % веса, что значительно меньше 1,14 % за 400 ч, полученных для покрытия на основе чистого $MoSi_2$ в работе [77]. Это доказывает перспективность модифицирования оксидной пленки на основе SiO_2 .

Известны многофазные покрытия $HfC-ZrC$ [87] и $HfC-TaC$ [88, 89], эффективно защищающие УКМ от абляции, характеризующиеся хорошей адгезией с подложкой и отсутствием трещин [22] после нанесения. В работе [88] покрытие $HfC-TaC$ получено химическим осаждением паров из композиции $HfC_4-TaCl_5-CH_4-H_2-Ar$ с молярным соотношением Hf:Ta соответствующим 3:1. Структура, состоящая из множества связанных частиц, обеспечивает релаксацию термических напряжений, вызванную различием КТЛР покрытия и подложки. Из рис. 1.12 видно, что в окрестности центральной зоны абляции частицы покрытия оплавлены (рис. 1.12а) по сравнению с состоянием вдали от эпицентра воздействия потока (рис. 1.12б), что указывает на образование жидкой оксидной фазы. Авторы отмечают вероятное образование оксида $Hf_6Ta_2O_{17}$, находящегося при эксплуатации в жидком состоянии и заполняющего собой поры и пустоты оксидного слоя на базе пористого HfO_2 . Этот эффект можно охарактеризовать как заживление дефектов в наружном слое покрытия.

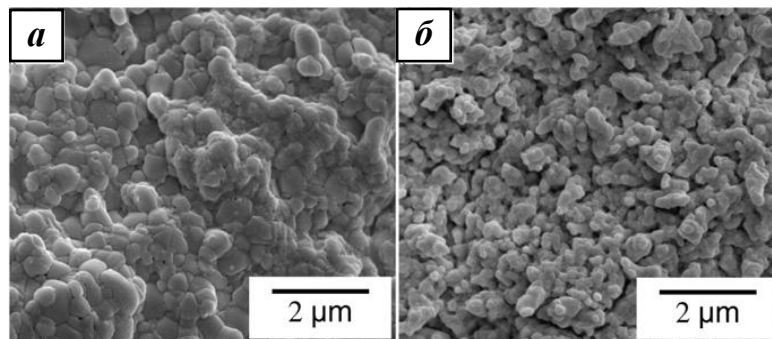


Рис. 1.12. Микроструктура поверхности покрытия в системе $HfC-TaC$ на УКМ [88]:

a – вблизи центральной зоны абляции, *б* – вдали от центральной зоны абляции

Для защиты элементов из углеродсодержащих материалов, работающих в окислительных средах при температурах $\sim 1800^\circ\text{C}$, перспективны покрытия на основе УВТК в системах ZrB_2-SiC [90] и HfB_2-SiC [91]. Как показано в [90], микроструктура покрытия ZrB_2-SiC после абляции представлена пятью слоями (рис. 1.13): оксидным α -слоем на основе ZrO_2 с возможным присутствием следов SiO_2 ; β -слоем на основе ZrO_2 , многочисленные поры которого повышают КТЛР в направлении абляции (такой характер изменения КТЛР – общее явление, происходящее при ультравысокотемпературном окислении/абляции керамик на основе неметалличе-

ских соединений Zr [92]); γ -слоем на основе ZrB_2 с включением 2,03 ат.% O и остаточным содержанием SiC, израсходованным на формирование силикатного стекла, блокирующего доступ кислорода к нижележащим слоям; δ -слоем, включающим ZrB_2 , Si и C; внутренним ε -слоем, состав которого соответствует ZrB_2 -SiC. Таким образом, в структуре данного покрытия, вязкопластичный слой силикатного стекла, эффективно блокирующий доступ кислорода к внутренней части покрытия, оказывается защищенным снаружи пористым каркасом на основе ZrO_2 , что препятствует эрозии SiO_2 . Благодаря такому строению, покрытие ZrB_2 -SiC обеспечивает защиту от диффузии кислорода и предотвращение окисления УКМ.

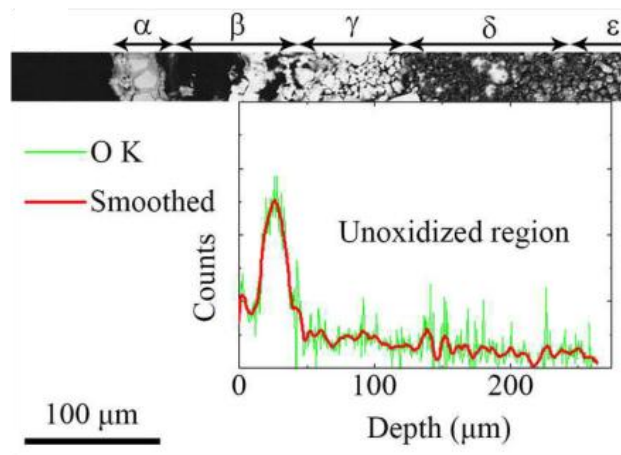


Рис. 1.13. Многослойная структура жаростойкого покрытия ZrB_2 -SiC после абляции [90]

Защитная способность жаростойкого покрытия схожей системы HfB_2 -SiC-Si [93] обеспечивается образованием при высокотемпературном окислении сложных тугоплавких боросиликатных гафнийсодержащих стекол. Существенные недостатки этих систем обусловлены природой оксидов HfO_2 и ZrO_2 . Находясь во внешнем слое покрытий, данные оксиды резко увеличивают каталитическую активность и одновременно снижают степень черноты поверхности, следствием чего является быстрый неконтролируемый разогрев конструкционной стенки вплоть до ~ 2400 - 2500°C и выше.

В исследовании [94] предложено защитное покрытие на базе SiC/ZrC/SiC, способное защитить УКМ при температурах до 2000°C . Внешний слой SiC эффективно защищает покрытие от окисления при промежуточных температурах и практически полностью выгорает после 1800°C . ZrC окисляется до плотного оксидного слоя ZrO_2 , выполняющего роль температурного барьера и дополнительной преграды для диффузии кислорода. Испытания покрытия проводились на огневом стенде в метановом пламени. После испытаний при 2000°C в течение 5 мин образцы SiC без покрытия полностью разрушились. Образцы, защищенные покрытием SiC/ZrC/SiC, не были разрушены, однако серьезно окислились – остаточная прочность состави-

ла 7 % от исходной. Вероятно, в более жестких условиях эксплуатации работоспособность покрытия будет значительно ниже.

Для эксплуатации при температурах, превышающих 2000°C, предложено трехслойное покрытие SiC/HfC/SiC [95] с подобным механизмом функционирования: при окислении в промежуточном интервале температур защитное действие оказывает внешний слой SiC. При достижении рабочих температур покрытия внешний слой полностью выгорает и основным барьером для диффузии кислорода становится слой HfO₂, сплавляющийся, как сообщается, при таких температурах в сплошной, малопроницаемый слой. Однако, данные результаты вызывают некоторые сомнения, поскольку температура плавления оксида гафния превышает 2700°C и для полного сплавления частиц HfO₂, вероятно, необходима температура, значительно превышающая возможную температуру эксплуатации данного покрытия. Также испытания образцов в работе проводились с помощью оксиацетиленовой горелки, воздействие которой на материал значительно отличается от воздействия гиперзвукового потока. В частности, воздействие высокоскоростного газового потока может вызывать более интенсивный разогрев оксидного слоя покрытия, обладающего высокой степенью каталитичности.

Дополнительной проблемой является разрушение защитной пленки ZrO₂/HfO₂ при окислении нижележащего слоя SiC. В [96] показано, что образующийся при окислении ZrC оксидный слой состоит из отдельных, недостаточно спеченных частиц ZrO₂, является пористым и проницаемым для кислорода. В результате окисления расположенного ниже SiC (рис. 1.14) между защитным слоем ZrO₂ и подложкой образуется зазор, приводящий к тому, что слой частиц ZrO₂ механически разрушается, оголяя подложку.

Для решения этой проблемы авторы [96] вводят в защитное покрытие гексаборид лантана LaB₆, образующий при окислении оксид La₂O₃, который при взаимодействии с оксидом циркония ZrO₂ формирует сложный оксид La₂Zr₂O₇ со структурой пироклора и сниженной (по сравнению с ZrO₂) ионной проводимостью кислорода в оксидной пленке. Также данный оксид является более легкоплавким в сравнении с ZrO₂ (температуры плавления La₂Zr₂O₇ и ZrO₂ составляют 2300 и 2668°C соответственно). Это облегчает спекание оксидной пленки, способствуя закрытию сквозных пор, через которые кислород проникает к подложке.

Дальнейшее развитие этого подхода предложено тем же научным коллективом в своей следующей работе [97]. Оно заключалось во введении лантана в покрытие сразу в оксидной фазе (La₂O₃ вместо LaB₆). Испытания показали дополнительное повышение жаростойкости покрытия, т.к. в случае введения La₂O₃ отсутствует влияние бора на эволюцию оксидной пленки, заключающееся в образовании летучего оксида B₂O₃ и снижении вязкости оксидного слоя, что приводит к увеличению скорости диффузии кислорода.

Покрyтия на основе боросилицидов тугоплавких металлов характеризуются достаточно высокой жаростойкостью и механическими свойствами [28]. Например, в изобретении [98] запатентованы состав и способ получения высокотемпературного теплоотражающего покрyтия на основе TiB_2 и $MoSi_2$, обладающего высокой устойчивостью к абляции в агрессивных потоках кислородсодержащих газов до $2200^\circ C$.

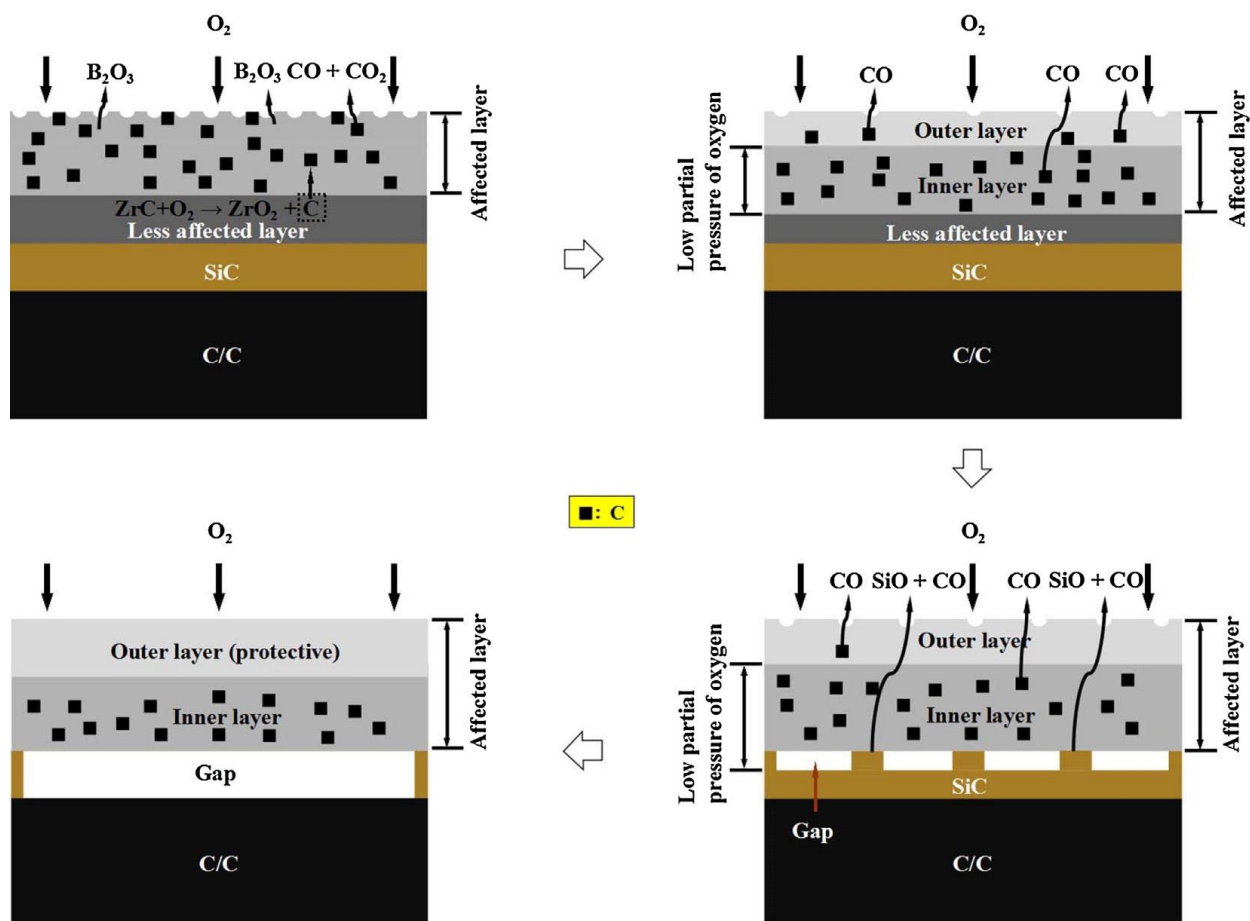


Рис. 1.14. Схема деградации структуры покрyтий в системе SiC/ZrC и SiC/ZrC-LaB₆ [96]

Типичные результаты огневых испытаний многофазных покрyтий приведены в табл. 1.3.

Табл. 1.3. Результаты огневых газодинамических испытаний УКМ с покрyтиями на основе многофазной УВТК керамики

Материал покрyтия	Параметры эксперимента				Скорость массовой абляции, мг/с	Скорость линейной абляции, мкм/с	Источник
	Время, с	T, °C	Расход O ₂ , л/с	Расход C ₂ H ₂ , л/с			
HfC-ZrC	60	-	0,42	0,31	3,60	-	[87]
HfC-TaC	60	3000	1,96	0,696	0,07	0,46	[88]
ZrB ₂ -SiC	30	2500	1,96	0,696	1,3	-8	[90]
ZrB ₂ -SiC	60	2300	0,42	0,31	0,48	8,83	[99]
ZrB ₂ -SiC-Si/Fe ₂ O ₃	60	2300	0,42	0,31	0,26	1,73	[99]

Таким образом, основные пути повышения жаростойкости многофазных покрытий на основе УВТК заключаются в модифицировании составов с целью получения гетерогенных оксидных пленок на основе кремнезема с тугоплавкими частицами [100], либо даже каркасом [90, 91]. Также проводятся работы, направленные на получение в оксидной пленке плавящихся фаз на основе соединений $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ [89], $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [96] и др., более тугоплавких, чем SiO_2 . Переход от кремнезема к таким соединениям выглядит перспективным, однако на данный момент их температуры плавления значительно превышают возможные температуры эксплуатации покрытий в гиперзвуковых потоках, что не позволяет в реальных условиях получить вязко-пластичные пленки на их основе.

Несмотря на все преимущества, такие покрытия не способны к залечиванию случайных внутренних дефектов, образующихся на границе раздела покрытие-подложка, а также в некоторых случаях, подвержены срывным деградациям, вызванным газообразованием при окислении на границе двух твердых слоев покрытия, либо на границе покрытие-подложка (рис. 1.14). Полностью подавить этот процесс, вызванный диффузией кислорода, невозможно, что указывает на перспективность покрытий, в составе основного слоя которых присутствует плавящаяся в процессе эксплуатации фаза, способная пропускать образующиеся газообразные продукты окисления наружу в виде пузырей. Наличие относительно легкоплавкой фазы также позволяет наносить покрытия с помощью высокоэффективного метода шликерно-обжигового наплавления.

1.4.3. Многофазные покрытия с наличием относительно легкоплавкой фазы

Создание жаростойких покрытий, работоспособных в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками окислительных газов, вызывает необходимость решения ряда проблемных вопросов, связанных как с обеспечением эффективного механизма защитного действия покрытий в жестких условиях эксплуатации (гетерогенная рекомбинация атомов и ионов на поверхности, образование зон перегрева, случайных дефектов, газообразных продуктов, неизбежная диффузия кислорода через покрытие и др.), так и с разработкой способа формирования покрытий, отвечающего технологическим требованиям, изложенным в разделе 1.3. Введение в структуру основного слоя покрытий относительно легкоплавкой фазы, пребывающей при температурах эксплуатации в вязко-пластичном или вязко-текучем состоянии, обеспечивает наиболее эффективное залечивание случайных дефектов, открывает возможность удаления неизбежно образующихся газообразных продуктов в виде пузырей, а также обеспечивает возможность применения шликерно-обжиговых технологий при формировании покрытий.

В работе [101] гидротермическим электрофорезным осаждением получено покрытие системы $\text{SiC-ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$. На первом технологическом этапе покрытие представляет собой по-

ристый слой ZrB_2 - $ZrSi_2$, получаемый осаждением из среды изопропанола с добавлением йода в автоклаве при температуре 100°C и напряжении 180 В. Затем пористый слой превращается в плотный слой SiC - ZrB_2 - $ZrSi_2$ методом паковой цементации в результате пропитки кремнием с порошком углерода при 1900 - 2100°C . Фаза $ZrSi_2$ с относительно низкой температурой плавления (1620°C) облегчает процесс спекания, способствует при окислении образованию частиц $ZrSiO_4$, которые совместно с частицами ZrB_2 обеспечивают эффект пиннинга, поглощая значительную часть энергии при распространении трещин и затрудняя их продвижение. Другим фактором, сдерживающим распространение трещин в покрытии, является наличие напряжений сжатия, вызванных образованием ZrO_2 и $ZrSiO_4$.

Оксидная пленка покрытия имеет гетерогенное строение – силикатное стекло с частицами $ZrSiO_4$, улучшающими защитную способность оксидного слоя из-за низкой диффузионной проницаемости по кислороду. Покрытие продемонстрировало отличную устойчивость к термоциклированию, выдержав 50 циклов 20 - 1500°C с итоговым удельным привесом $15,2 \text{ г/м}^2$. Испытания проводились при температуре ниже температуры плавления фазы $ZrSi_2$ и не сопровождались образованием в процессе эксплуатации вязко-текучих фаз в основном слое. Поэтому научный интерес представляют результаты испытаний данного покрытия при более высоких температурах, например, при 1650 - 1700°C и выше, когда основной слой будет состоять из частиц ZrB_2 в матрице SiC и вязко-текучей фазы $ZrSi_2$, обеспечивающей залечивание микротрещин и других случайных дефектов во внутренних слоях покрытия, а также компенсацию разницы КТЛР покрытия и подложки. К сожалению, данных о поведении покрытия при температурах, больших чем 1500°C , нами не обнаружено.

Известен способ получения жаростойкого покрытия на поверхности C_f/C композитов [102]. Покрытие включает барьерный слой из карбида тантала, промежуточный слой из силицида тантала и основной слой на основе эвтектической смеси силицидов WSi_2 , W_5Si_3 , $MoSi_2$, Mo_5Si_3 , $HfSi_2$ и др. Покрытие выдержало 15 термоциклов в потоке воздуха по режиму $100^\circ\text{C} \rightarrow 1900^\circ\text{C}$, 10 мин $\rightarrow 100^\circ\text{C}$.

Одним из многообещающих направлений разработки поверхностной защиты УКМ от окисления является создание сложнолегированных покрытий на основе систем Si - $TiSi_2$ - $MoSi_2$ - TiB_2 и Si - $TiSi_2$ - $MoSi_2$ - TiB_2 - SiC_w [29, 62, 68, 103, 104]. Принципиальным отличием этих покрытий от известных является формирование дендритно-ячеистой структуры из дисилицидных фаз ($Ti_xMo_{1-x}Si_2$ ($0,1 < x < 0,87$), $TiSi_2$, $MoSi_2$), пространство внутри которой заполнено легкоплавкой ($T_{пл} \sim 1320^\circ\text{C}$) эвтектикой ($Si + Ti_xMo_{1-x}Si_2 + TiSi_2$), тугоплавкими частицами TiB_2 и вискерами SiC_w . При окислении происходит трансформация покрытия в многослойную структуру с образованием гетерогенной оксидной пленки. Эффект самозалечивания заключается в быстром заполнении случайных дефектов эвтектикой и ускоренным, по сравнению с известными покры-

тиями, формированием защитной оксидной пленки через жидкую фазу (эвтектику). Высокая стойкость к эрозионному уносу обеспечивается наличием разветвленного температуроустойчивого* силицидного каркаса (остова), дополнительно усиленного тугоплавкими частицами TiB_2 и вискерами SiC_w .

Покрyтия обеспечивают эффективную защиту УКМ от окисления и эрозии в гиперзвуковых высокоэнтальпийных потоках воздушной плазмы при температурах на поверхности $T_w = 1680^\circ C$ – не менее 3600 сек; $T_w = 1740^\circ C$ – не менее 1200 сек; $T_w = 1800^\circ C$ – не менее 900 сек; $T_w = 1900^\circ C$ – не менее 200 сек; $T_w = 2000^\circ C$ – не менее 60 сек; $T_w = 2100^\circ C$ – не менее 20 сек. Покрyтия обладают низкой каталитической активностью (константа скорости гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода $K_w = 3-5$ м/с), удовлетворительными характеристиками излучательной способности ($\epsilon \approx 0,7$), самозалечиванием технологических и эксплуатационных дефектов ($\varnothing \leq 0,6$ мм) и способностью защищать острые кромки деталей ($R \geq 0,5$ мм).

Механизм разрушения покрyтий в гиперзвуковых потоках плазмы при $T_w \sim 1850-1860^\circ C$ [62, 104] заключается в эрозионном уносе оксидной пленки, генерации и росте полостей на границе раздела «неокисленный слой покрyтия – оксидная пленка», наполненных летучими соединениями (SiO , CO). При превышении давления насыщенных паров продуктов окисления значений давления во внешней среде целостность оксидной пленки нарушается, процесс окисления переходит в активную стадию.

Настоящее исследование является эволюционным развитием работ [29, 62, 68, 103, 104] и направлено на разработку покрyтий на основе системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$, характеризующихся более высокой тугоплавкостью, чем покрyтия системы $Si-TiSi_2-MoSi_2-TiB_2$, как по основному, так и по оксидному слою, формируемому в процессе окисления покрyтий.

1.5. Перспективная архитектура жаростойких покрyтий

Выполненный анализ современных подходов к обеспечению защиты жаропрочных УКМ от окисления и эрозии в скоростных высокоэнтальпийных потоках кислородсодержащих газов позволяет обоснованно подойти к разработке перспективной архитектуры жаростойких покрyтий [61].

Потенциально эффективное защитное покрyтие должно быть гетерофазным и иметь в структуре преимущественно неокисленные тугоплавкие компоненты. В процессе эксплуатации/окисления покрyтие должно трансформироваться в многослойную систему с формированием внешнего температуроустойчивого слоя, представленного многокомпонентной оксидной

* Температуроустойчивость – устойчивость к потере геометрической формы при температурных воздействиях в результате оплавления, стекания и пр.

пленкой сложного состава. Тугоплавкие каркасообразующие фазы типа $Zr(Hf)O_2$ должны повышать устойчивость оксидного слоя эрозионному уносу в потоках и создавать в покрытии градиент температур. Стеклофаза (желательно гетерогенная), омывающая каркас, призвана снижать диффузию кислорода вглубь, выполнять залечивающие функции и уменьшать каталитичность поверхности.

Для обеспечения температуроустойчивости внутренней структуры основной (неокисленный) слой покрытия должен содержать каркас из тугоплавких фаз, например, $Zr(Hf)B_2$ и/или $MoSi_2$. Однако, сам по себе слой на основе тугоплавких фаз склонен к образованию дефектов, особенно, при термоциклировании (в силу разницы КТЛР покрытия и УКМ). Для возможности залечивания внутренних дефектов, а также, для релаксации термических напряжений, вызванных теплосменами, покрытие должно содержать помимо тугоплавкого каркаса относительно легкоплавкий компонент, находящийся в процессе эксплуатации покрытия в жидко-текучем или вязко-пластичном состоянии, например, $TiSi_2$, $ZrSi_2$ или эвтектики в системе $Si-TiSi_2-MoSi_2$, $Si-ZrSi_2-MoSi_2$. Также предполагается, что неокисленные компоненты, взаимодействуя с кислородом, будут пополнять наружные слои оксидными фазами, т.е. играть регенерирующую роль. Варьирование составом и регулирование процессами структурно-фазовых превращений при формировании основного слоя открывают широкие возможности целенаправленного управления функциональными свойствами покрытий.

Для защиты углеродной основы от кислорода, неизбежно диффундирующего через основной слой покрытия, целесообразно использовать барьерный слой (например, на основе SiC), наносимый на подложку до формирования основного покрытия. Дополнительной функцией данного слоя может являться обеспечение совместимости теплофизических свойств покрытия и УКМ, прежде всего по КТЛР, снижение диффузионного рассасывания за счет встречной диффузии углерода и элементов покрытия, повышение термохимической стабильности всей композиции и адгезионной прочности в системе.

По нашему мнению, наилучшим образом предлагаемой архитектуре покрытий отвечают композиции на основе системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$. По состоянию на 2019 г. систематических исследований материалов в данной системе нами не выявлено, имеются лишь немногочисленные данные по изучению эффективности защитного действия тонкослойных покрытий на основе $ZrSi_2$ следующих систем: $SiC-ZrB_2-ZrSi_2$ [101], $SiC-Si/ZrSi_2-ZrSi_2$ [105], $ZrSi_2-ZrC-SiC/SiC$ [106], $ZrSi_2-CrSi_2-SiC$ [107], $ZrSi_2-SiC/SiC$ [99, 108], $ZrSi_2/SiC$ [109], нанесенных на композиты класса C_f/C , C_f/SiC и графит. Это определило необходимость проведения исследований материалов в системе $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ с целью установления механизмов их защитной способности в условиях высокотемпературного окисления и оценки перспектив их использования в качестве исходных материалов для формирования жаростойких

покрытий на УКМ методом шликерно-обжигового наплавления. Отсутствие работ подобной направленности для композиций в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 , как в России, так и за рубежом позволяет считать настоящее исследование новаторским.

1.6. Заключение по главе 1. Постановка цели и задач исследования

На основании проведенного критического анализа научно-технической и патентной литературы в области конструкционных материалов и жаростойких покрытий, пригодных для работы в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками окислительных газов, можно заключить следующее.

1. Для рассматриваемых условий эксплуатации перспективными конструкционными материалами являются углеродсодержащие композиционные материалы, требующие защиты от высокотемпературного окисления, эрозии и абляции.

2. Имеется несколько направлений организации защиты УКМ: управление структурой углерода и использование его различных модификаций, ингибирование матриц композиционных материалов, нанесение жаростойких покрытий на армирующие волокна, но наиболее эффективным является нанесение жаростойких покрытий на поверхность УКМ.

3. Выявлен ряд технических решений, позволяющих повысить жаростойкость УКМ. Отдельные из них представляются как эффективные, однако данные об их работоспособности в условиях воздействий скоростных высокоэнтальпийных потоков либо недостаточно полно и не всегда однозначно раскрывают механизмы защитного действия и деградации покрытий, либо вообще отсутствуют. Поэтому их использование требует проведения дополнительных огневых газодинамических испытаний для проверки заявленного технического результата и установления температурно-временных режимов их работоспособности в реальных условиях эксплуатации.

4. Выполненный детальный анализ применяемых технических решений показал, что в сложившейся практике разработки концептуальных моделей функционирования жаростойких защитных покрытий недостаточное внимание уделено разработке архитектуры покрытий, содержащих в основном слое относительно легкоплавкую фазу неоксидной природы. Положительный опыт применения такой концепции на примере покрытий в системе Si - $TiSi_2$ - $MoSi_2$ - TiB_2 убеждает автора в целесообразности продолжения исследований в данном направлении.

5. В качестве объекта исследования в настоящей работе выбраны композиции на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 , характеризующиеся более высокой тугоплавкостью, чем композиции системы Si - $TiSi_2$ - $MoSi_2$ - TiB_2 , как по основному, так и по оксидному слою, формируемому в процессе их окисления.

6. Нанесение покрытий на УКМ сопряжено с целым рядом технологических трудностей, однако наличие относительно легкоплавкой фазы в их структуре обеспечивает возможность применения высокоэффективного шликерно-обжигового метода. Имеющийся опыт использования данного метода [29, 62, 68, 103, 104] показал свою универсальность (с точки зрения получения качественных покрытий на деталях различных по сложности конфигурации и геометрических форм, включая острые кромки), технологичность (с точки зрения высокой производительности и ремонтоспособности) и экономичность.

Таким образом, на основании результатов выполненного критического анализа литературы была поставлена **цель** настоящего исследования:

разработать жаростойкие защитные покрытия на основе системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ для обеспечения кратковременной работоспособности жаропрочных композиционных материалов класса C_f/SiC и/или C_f/C в скоростных высокоэнтальпийных потоках окислительных газов при рабочих температурах на поверхности 1800-2000°C.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **научно-технические задачи**:

1. обоснование выбора химических составов материалов в системе Si-Zr-Mo-B для дальнейших исследований и способа получения гетерофазных порошков на основе системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$;

2. исследование кинетики и механизмов высокотемпературного окисления консолидированных керамик на основе системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ при 1400 и 1650°C для оценки перспектив их дальнейшего использования в качестве исходных материалов при формировании жаростойких покрытий на УКМ;

3. разработка адекватной математической модели на основе регрессионного анализа результатов исследования жаростойкости керамик и решение задачи оптимизации фазового состава с целью обоснования выбора материалов для защитных покрытий;

4. разработка способа формирования качественных тонкослойных покрытий на образцах из жаропрочных композиционных материалов класса C_f/SiC и/или C_f/C с использованием метода шликерно-обжигового наплавления;

5. исследование микроструктуры, эксплуатационных и специальных свойств образцов из УКМ с разработанными защитными покрытиями, а также предельных режимов их кратковременной работы в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками окислительных газов с целью составления рекомендаций для применения в реальном секторе экономики.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные компоненты и материалы

Исходными компонентами для приготовления реакционных смесей служили порошки оксидов кремния SiO_2 (ЧДА), циркония ZrO_2 (ЧДА) и молибдена MoO_3 (ЧДА) с содержанием основного вещества 98,0-99,5 % в своем составе. В качестве источника бора применяли гранулированный крупнозернистый порошок борного ангидрида B_2O_3 с содержанием основного вещества не менее 99,0 %, который предварительно размалывали в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) (ИСМАН, г. Черноголовка) при соотношении масс порошка и размольных тел 1:5, а затем просеивали для выделения фракции с размером частиц менее 100 мкм. В качестве восстановителя использовали порошок чистого магния марки МПФ-3 с содержанием активного компонента 98,5-99,5 % и средним размером частиц 100-150 мкм, который вводился в состав реакционных смесей с некоторым избытком, что обеспечивало максимальную степень восстановления оксидных компонентов.

Для проведения химического (кислотного) обогащения продуктов синтеза применяли соляную кислоту HCl марки ХЧ.

Исходными компонентами для приготовления шихты в рамках модельного эксперимента в системе ZrSi_2 - ZrSiO_4 служили порошки ZrSiO_4 марки ОСЧ с содержанием основного вещества 100 мас.% и ZrSi_2 с содержанием основного компонента 96 мас.% (остальное – $m\text{-ZrO}_2$).

Для приготовления связующего в шликерных суспензиях использовали: коллоксилин марки ВВ (высокой вязкости) ГОСТ Р 50461-92, 10 г; амилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ ТУ 6-09-1239-76, 300 мл; диэтилоксалат $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOCOOC}_2\text{H}_5$ ТУ 6-09-3264-78, 100 мл.

Компенсацию потерь кремния в результате сублимации в условиях термической обработки в разреженных средах осуществляли путем нанесения поверх основного дополнительно-го шликерного слоя из суспензии на основе порошка технического кремния марки КР00.

Синхронные термические измерения выполняли в динамической среде газообразного гелия сверхвысокой чистоты (марка 7,0) с объемной долей целевого газа не менее 99,99999 % (ТУ 0271-001-45905715-2016).

Создание разреженной среды аргона в процессе термической обработки шликерных слоев при формировании покрытий обеспечивалось применением газообразного аргона высокой чистоты (марка 4,8) с объемной долей целевого газа не менее 99,998 % (ТУ 20.11.11.121-006-45905715-2017).

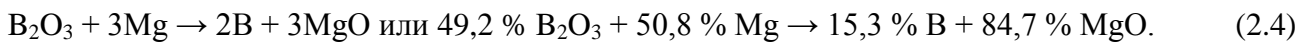
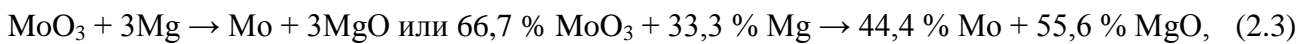
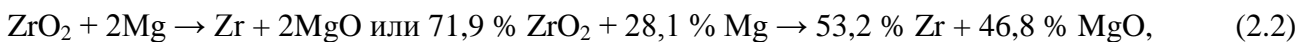
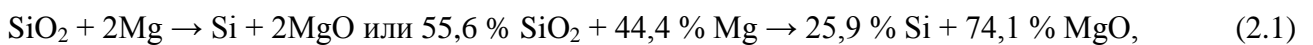
Экспериментальные исследования по разработке технологического процесса формирования покрытий из шликерных суспензий осуществляли на образцах из углерод-керамического

композиционного материала класса C_f/SiC производства АО «НИИГрафит» (г. Москва) с углеродными волокнами на основе гидратцеллюлозы (вискозы). Апробацию технологии проводили на образцах из углерод-углеродных композиционных материалов класса C_f/C производства ООО «УКМ СИНТЕЗ» (г. Москва) с углеродными волокнами на основе гидратцеллюлозы и АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково) с углеродными волокнами на основе полиакрилонитрила (ПАН).

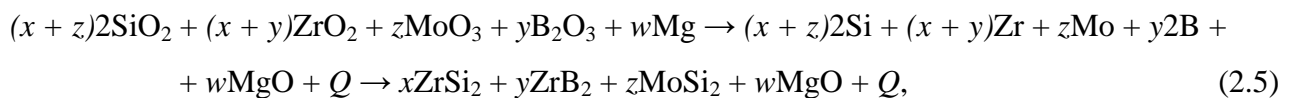
Исследование жаростойкости покрытий при $1650^\circ C$ на воздухе и работоспособности покрытий в скоростных высокоэнтальпийных потоках воздушной плазмы выполняли на образцах из углерод-керамического композиционного материала класса C_f/SiC производства АО «НИИГрафит» (г. Москва) с углеродными волокнами на основе гидратцеллюлозы (вискозы).

2.2. Методика получения гетерофазных порошковых материалов с использованием магнийтермического синтеза

Для получения гетерофазных керамических порошков в системе Si-Zr-Mo-B использовали схему магнийтермического самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с восстановительной стадией [110, 111]. Расчет составов реакционных смесей для синтеза проводили с учетом первичного взаимодействия между исходными компонентами по реакциям:



При этом соотношение между данными реакциями подбирали таким образом, чтобы обеспечить варьирование концентраций элементов после восстановления в диапазонах согласно матрице эксперимента (табл. 3.1), мас. %: цирконий 42,3-66,2, кремний 20,7-40,5, молибден 4,2-16,3 и бор 2,3-9,2. Последующее взаимодействие восстановленных компонентов между собой позволило получить гетерофазные порошки на основе $ZrSi_2$, ZrB_2 и $MoSi_2$ при варьировании их концентраций в широком интервале. В общем виде схема магнийтермического синтеза керамических порошков описывается формулой:



где x, y, z, w – коэффициенты, зависящие от заданного состава конечного продукта; Q – теплота, выделяющаяся в результате протекания химических реакций, Дж/моль.

Порошки исходных компонентов смешивали в ШВМ в герметичных стальных барабанах с использованием твердосплавных мелющих тел цилиндрической формы при соотношении 1:6. Синтез готовых реакционных смесей проводили в универсальной СВС-установке (реакторе)

марки СВС-8 (ИСМАН, г. Черноголовка) с объемом реакционной камеры 8 л. Реакционную смесь загружали в графитовый контейнер путем свободной насыпки. Процесс горения инициировали при помощи вольфрамовой спирали, которую размещали таким образом, чтобы она касалась поверхности смеси. Синтез проводили в среде аргона при избыточном давлении 3 МПа. Протекание процесса горения после его инициации контролировали по манометру, регистрирующему давление внутри реакционной камеры СВС-реактора, которое с началом процесса горения повышалось. Охлаждение синтезированного спека проводили в герметичной водоохлаждаемой камере СВС-реактора.

Полученный спек, представляющий собой полупродукт, состоящий из гетерофазных частиц, содержащих целевые фазы и оксид магния MgO, дробили в щековой дробилке, а затем измельчали в ШВМ. Для удаления MgO, а также избыточного непрореагировавшего магния и выделения керамических порошков из полупродукта применяли химическое (кислотное) обогащение в водном растворе соляной кислоты HCl по реакциям:



Извлеченный осадок целевого продукта фильтровали, промывали водой и сушили при температуре 100°C, а затем размалывали в ШВМ и просеивали через сито с размером ячеек 63 мкм. Для деагломерации частиц полученного порошка его подвергали размолу в планетарной центробежной мельнице марки МПП-1 (ООО «Техника и технология дезинтеграции», г. Санкт-Петербург).

2.3. Методика получения консолидированных образцов керамики

Компактные керамические образцы для исследований получали горячим прессованием (ГП) синтезированных гетерофазных порошков. Процесс ГП проводили в графитовой пресс-форме на установке DSP-515 SA (Dr. Fritsch, Германия) в вакууме при температуре 1200-1250°C, скорости нагрева 50 °C/мин, давлении 30 МПа и изобарической выдержке 10 мин. Температуру в процессе ГП контролировали пирометром, установленным на внешней стороне матрицы пресс-формы на расстоянии 25 мм от консолидируемого образца. Полученные компакты в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 5 мм разрезали на образцы для проведения экспериментальных исследований в виде квадратных пластин размером 10×10×5 мм с использованием двухкоординатного электроэрозионного станка АРТА 200-2 (НПК «Дельта-Тест», Россия). Перед проведением исследований грани образцов полировали на установке TegraPol-11 (Struers, Дания) с последующей ультразвуковой очисткой в этиловом спирте на установке УЗВ-5,7 (Сапфир, Россия).

2.4. Методика измерения плотности и остаточной пористости консолидированных образцов керамики

Гидростатическую плотность консолидированных образцов измеряли на аналитических весах GR-202 (AND, Япония) с точностью 10^{-4} г, а истинную плотность – на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 (Micromeritics, США). Остаточную пористость определяли как обратную величину относительной плотности, рассчитываемую через соотношение измеренных плотностей.

2.5. Методика формирования защитных покрытий с использованием метода шликерно-обжигового наплавления

Технологический процесс формирования покрытий с применением метода обжигового наплавления слоев, нанесенных из шликерных суспензий, включает следующие ниже этапы [112, 113]. Конкретные значения определяющих параметров и/или режимов процессов указаны с учетом выполненных исследований (см. глава 4) в технологическом цикле получения на УКМ качественных покрытий на основе систем $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 и Si - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 .

Этап 1. Подготовка защищаемой поверхности (подложки).

Подготовка поверхности УКМ включает обезжиривание в этиловом спирте и последующее обезвоживание в ацетоне. Указанные операции являются обязательными.

Этап 2. Приготовление шликерной суспензии.

Шликерная суспензия составляется из двух компонентов – дисперсионной среды (раствор коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате) и наполнителя (порошки составов п2, п7, п9, Si). Приготовление суспензии включает: совместное размещение необходимого количества наполнителя и связующего в емкости (для этого используются эталонные меры объема либо производится взвешивание компонентов) и перемешивание компонентов (~ 5-10 мин) до получения однородной массы. Кинематическая вязкость шликерной суспензии, определяемая по вискозиметру ВЗ-246, должна составлять 15-16 с (для нанесения шликера методом окрашивания или окунания).

Этап 3. Нанесение шликерного слоя на защищаемую поверхность.

Нанесение шликерного слоя на поверхность УКМ проводится в вытяжном шкафу типа 2 ШНЖ (РФ) кистью или посредством окунания в суспензию. Выполняется последовательное нанесение двух-трех слоев суспензии с наполнителем из порошка состава п2 или п7 или п9 и при необходимости одного слоя суспензии с наполнителем из порошка элементарного кремния.

Этап 4. Сушка шликерного слоя.

Сушка проводится после нанесения каждого шликерного слоя в сушильном шкафу типа ШС-14/2,5 (РФ) на воздухе при температуре 65-70°C в течение 30-35 минут. При необходимости ускорения процесса температура может быть увеличена до 90-95°C при снижении времени сушки до 12-15 минут.

Этап 5. Термическая обработка высушенных шликерных слоев.

Термическая обработка высушенных слоев проводится для спекания нанесенных порошковых композиций, формирования компактного защитного покрытия и образования адгезионной связи с подложкой. Термическая обработка выполняется с соблюдением следующего технологического режима: нагрев образцов в вакууме при остаточном давлении 8-9 мПа до температуры 180°C со скоростью 10 °C/мин, затем – до 800°C со скоростью 30 °C/мин с промежуточными изотермическими выдержками при 180°C, 15 мин и 700°C, 10 мин, а далее – в атмосфере аргона с рабочим давлением 150-200 Па вплоть до $T_{max} = 1680-1700^\circ\text{C}$ со скоростью 50-55 °C/мин и изотермической выдержкой при T_{max} в течение 10-15 с. Охлаждение (при давлении аргона 150-200 Па) до 1300°C – с максимально возможной для термического оборудования скоростью, а далее – без ограничений. В результате обеспечивается формирование компактного покрытия на основе системы $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ или $\text{Si-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ толщиной ~ 40-80 мкм (в зависимости от количества нанесенных шликерных слоев). При необходимости увеличения толщины покрытия этапы 3-5 повторяются.

Эксперименты по обжигу шликерных слоев осуществляли в вакуумной печи СШВЭ-1.2.5/25 И2 (ООО «ОЗ ВНИИЭТО», РФ) с микропроцессорным регулятором Термодат (ООО НПП «Системы контроля», РФ). В качестве температурного датчика выступала термопара ТВР (тип А-1). Создание и поддержание в камере печи требуемого рабочего давления обеспечивалось вакуумной системой, состоящей из двух форвакуумных насосов типа 2НВР-5ДМ, диффузионного паромасляного насоса Н-250/2500, вакуумного затвора с электромеханическим приводом 23ВЭ-250, пяти запорных вакуумных вентилях с ручным приводом ДУ-25, преобразователей манометрических (датчиков вакуума) термопарных (ПМТ-2) и ионизационных (ПМИ-2, ПМИ-10-2), подсоединенных к вакуумметру ВИТ-3.

В рамках настоящей работы выполнена модернизация установки СШВЭ с целью проведения исследований по влиянию остаточного давления инертного газа в рабочей камере при формировании покрытий на их микроструктуру и фазовый состав. Для создания и поддержания стабильного остаточного давления инертного газа (аргона) в рабочей камере СШВЭ разработана и смонтирована система газонапуска, обеспечивающая контролируемую подачу газа в камеру до установления заданного рабочего давления. Система газонапуска включает в себя: баллон с аргоном высокой чистоты (марка 4,8), двухступенчатый редуктор, одноканальный электро-

магнитный натекаТЕЛЬ газа, блок управления электромагнитным натекаТЕЛЕМ и систему трубопроводов. НатекаТЕЛЬ предназначен для дозированного напуска газа в вакуумный объем и поддержания в нем заданного давления. НатекаТЕЛЬ функционально состоит из цилиндрического корпуса, двух электромагнитных катушек и золотника. Блок управления электромагнитным натекаТЕЛЕМ предназначен для сравнения сигналов от датчика вакуума (преобразователя манометрического ионизационного ПМИ-10-2) и датчика давления и выработки регулирующего воздействия в виде двух модулированных по длительности противофазных импульсных сигналов амплитудой 25 ± 5 В для управления натекаТЕЛЕМ. Частота выходных сигналов 5-15 Гц. Система работает как в ручном, так и в автоматическом режиме. В автоматическом режиме расход газа изменяется автоматически, таким образом, чтобы давление в камере поддерживалось на заданном уровне.

Этап 6. Контроль качества покрытия.

Критериями оценки качества сформированных покрытий служат:

- внешний вид покрытия (укрывистость, цвет, наличие и количество на единицу площади типовых дефектов, шероховатость и т.д.). Изучение проводится в результате визуального осмотра образцов невооруженным глазом и с применением бинокулярного стереоскопического микроскопа типа МБС-10 (РФ);
- удельное изменение массы образцов $\Delta m/S$ в процессе формирования покрытия (Δm – изменение массы, S – исходная площадь поверхности). Массу измеряли на аналитических весах GR-202 (AND, Япония) с точностью 10^{-4} г. Площадь поверхности вычисляли через геометрические размеры образца, измеренные микрометром МК, модель 102 (пределы измерений 0,01-25 мм, цена деления 10 мкм);
- средняя толщина покрытия, определяемая путем осреднения толщин, измеренных микрометром МК, модель 102 не менее чем в пяти различных точках образца;
- адгезионная прочность покрытия, определяемая посредством проведения «скретч-тестов»* колющими/режущими предметами.

При необходимости проводится технологический тест на жаростойкость. Тест выполняется на образцах-свидетелях, защищенных покрытием со всех сторон, путем окисления на воздухе при 1400°C в течении 10-15 минут. Судя по изменению массы образца в процессе окисления, делается вывод о дефектности сформированного покрытия.

* – тесты на «отдираание» путем локального приложения нормальной или латеральной нагрузки (царапание поверхности острым инструментом или крупнозернистой шлифовальной шкуркой типа P100, P120).

2.6. Методика исследования жаростойкости консолидированных образцов керамики в условиях статического окисления на воздухе

Окисление экспериментальных ГП-образцов керамики проводили в камерных электропечах с объемом рабочего пространства 4 л на воздухе при температурах 1400 и 1650°C путем термоциклирования по разным методикам. Если не оговорено иное, то для каждого состава испытывали по 3-4 образца. Взвешивание образцов осуществляли на аналитических весах GR-202 (AND, Япония) с точностью 10^{-4} г.

Окисление при 1400°C выполняли в печи ТК.4.1400.1Ф (НПО «Термокерамика», Россия) с нагревательными элементами из карбида кремния. В качестве температурного датчика выступала термопара ТПП (тип S). Образцы помещали в заранее отожженные до постоянного веса корундовые тигли. Тигли с образцами загружали в предварительно разогретую до 1400°C печь, затем в течение заданного времени осуществляли изотермическую выдержку при данной температуре, по окончании которой тигли с образцами вынимали из печи и охлаждали на воздухе при комнатной температуре. Степень окисления оценивали по привесу образцов методом периодического взвешивания, которое выполняли вместе с тиглями до 1 ч суммарного изотермического окисления через каждые 15 мин, затем до 2 ч через 30 мин, потом до 5 ч через 60 мин и далее до 10 ч через каждые 150 мин.

Окисление при 1650°C проводили в печи LHT 04/17 SW (Nabertherm, Германия) с нагревательными элементами на основе дисилицида молибдена. В качестве температурного датчика выступала термопара ТПР (тип В). Образцы в корундовых тиглях, предварительно отожженных до постоянного веса, загружали в печь при температуре в камере 20°C, затем нагревали до 1650°C со скоростью нагрева ~ 40 °C/мин, изотермически выдерживали в течение заданного времени, охлаждали вместе с печью до 20°C (время снижения температуры в интервалах 1650-1250°C, 1250-750°C, 750-250°C и 250-20°C составляло 8, 40, 120 и 160 мин соответственно), извлекали из печи и взвешивали. Первые два термоцикла выполняли при изотермической выдержке образцов в течение 30 мин каждый, остальные – по 60 мин. Суммарное время изотермической выдержки при 1650°C составляло 5 ч.

Аппроксимацию полученных экспериментальных данных по кинетике окисления осуществляли методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга-Марквардта с использованием математического пакета в составе программного обеспечения MathCAD. Достоверность аппроксимации оценивали через коэффициент корреляции Пирсона r .

2.7. Методика исследования жаростойкости образцов из УКМ с защитными покрытиями в условиях статического окисления на воздухе

Окисление образцов с покрытиями проводили в печи LHT 04/17 SW (Nabertherm, Германия) с нагревательными элементами на основе дисилицида молибдена с объемом рабочего пространства 4 л на воздухе при 1650°C. В качестве температурного датчика выступала термопара ТПР (тип В). Взвешивание образцов осуществляли на аналитических весах GR-202 (AND, Япония) с точностью 10^{-4} г.

В силу конструктивных особенностей указанной печи образцы в нее могут загружаться/выгружаться только при комнатной температуре. С целью исключения неблагоприятного режима окисления при относительно низких температурах ~ 750-1250°C (раздел 3.4.2), реализующегося в процессе выхода печи на режим и последующего охлаждения до комнатной температуры, нами было принято решение модифицировать установку под нижнюю загрузку образцов в разогретую камеру. Загрузку проводили через отверстие, предусмотренное производителем для возможной установки неподвижной опоры для взвешивания образцов в процессе испытаний (при необходимости).

Для загрузки образцов была изготовлена специальная оснастка (в количестве 3 шт.) (рис. 2.1 и 2.2б) с углублением в верхней части под установку тигля. Оснастку выполняли следующим образом. Нижнюю часть вырезали из теплоизоляционного материала ШВП-350 с рабочими температурами до 1200°C на воздухе. Верхнюю часть, на которую устанавливается тигель с образцом, изготавливали из теплоизоляционного материала Valox-1750 с рабочими температурами до 1750°C на воздухе. Для соединения обеих частей оснастки использовали корундовую соломку, вставляемую на половину длины в каждую из частей. На нижнюю часть оснастки (до установки верхней части) дополнительно наносили алюмохромфосфатное связующее, выполняющее роль пропитки ШВП-350 для увеличения механических свойств, и одновременно, выступающее в роли высокотемпературного клея при соединении обеих частей оснастки. Далее оснастку в сборе подвергали термической обработке по следующему режиму: нагрев от 20°C до 150°C со скоростью 2°C/мин, выдержка 2 ч, нагрев до 430°C со скоростью 5°C/мин, выдержка 2 ч, нагрев до 740°C со скоростью 2,5°C/мин, выдержка 4 ч, охлаждение в печи до 20°C.

Для облегчения ввода/извлечения оснастки с установленным тиглем в нагретую печь, а также для снижения вероятности механического удара тиглем о футеровку печи была изготовлена направляющая из керамики на основе Si_3N_4 (рис. 2.1, 2.2а), совпадающая по внешнему диаметру с диаметром отверстия в металлическом корпусе печи, а по внутреннему диаметру – с диаметром отверстия в футеровке печи. Крепление направляющей в корпусе осуществляли

болтами с шайбами. Для удержания оснастки в процессе проведения испытания использовали съемную (поворотную) планку (рис. 2.1), изготовленную из стали 12Х18Н10Т.

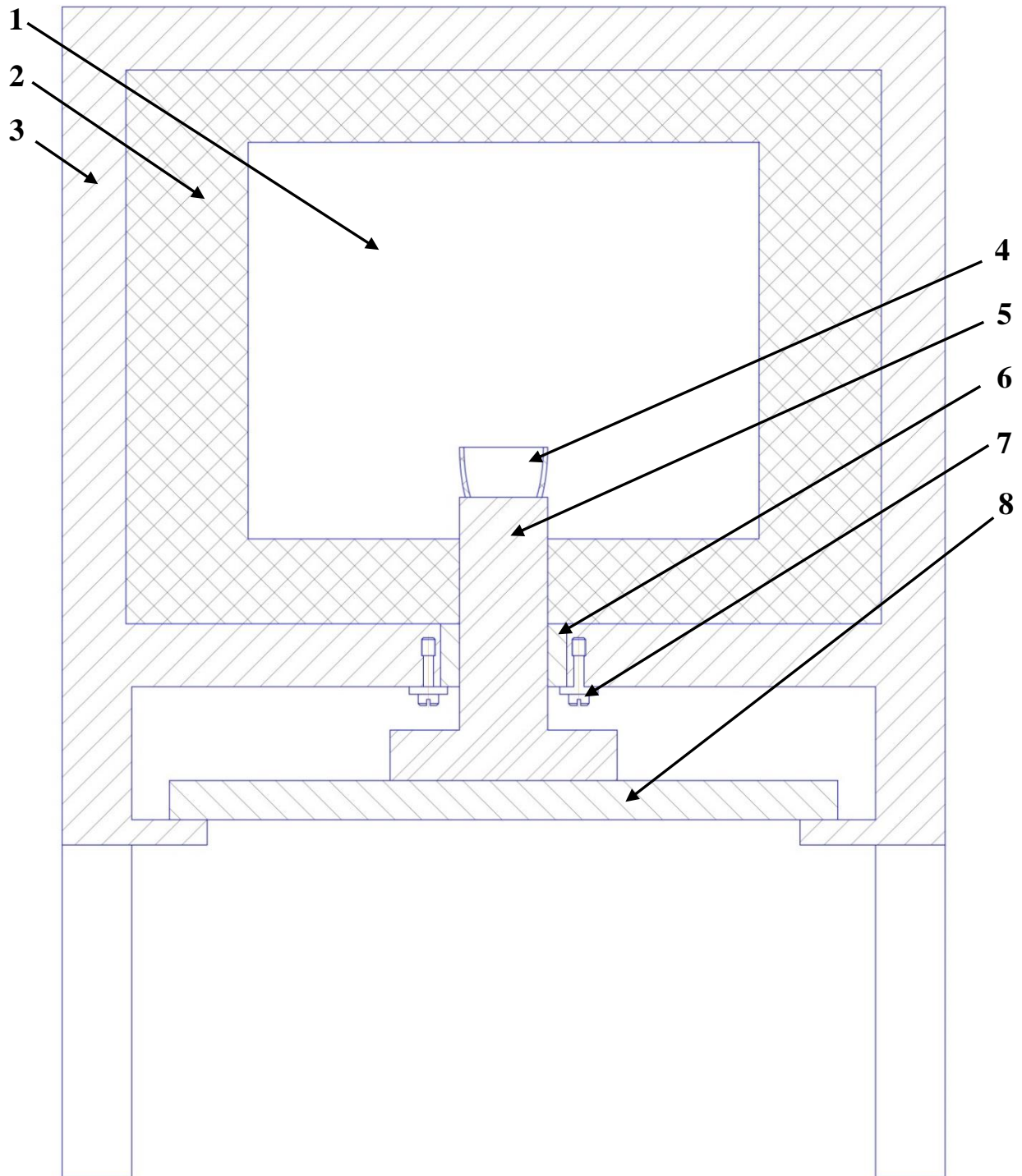


Рис. 2.1. Схема (в разрезе) установки для нижней загрузки образцов: **1** – рабочая камера, **2** – огнеупорная футеровка, **3** – металлический корпус, **4** – тигель с исследуемым образцом, **5** – оснастка для осуществления загрузки, **6** – направляющая, **7** – болты крепежные с шайбами, **8** – планка съемная

Процесс загрузки/выгрузки образцов проводили следующим образом.

1. Осуществляли нагрев печи до температуры 1650°C. При этом отверстие для загрузки образцов закрывали технологической заглушкой, в качестве которой использовали оснастку без тигля.

2. После выхода печи на режим удаляли поворотную планку, удерживающую заглушку, извлекали ее, загружали оснастку с установленным тиглем и образцом и возвращали поворотную планку в первоначальное положение.

3. По завершении времени изотермической выдержки образца в камере печи поворотную планку вновь удаляли и меняли оснастку на другую (со следующим образцом) или на заглушку (по завершении цикла испытаний).

Охлаждение извлеченных из печи образцов осуществляли при комнатной температуре.

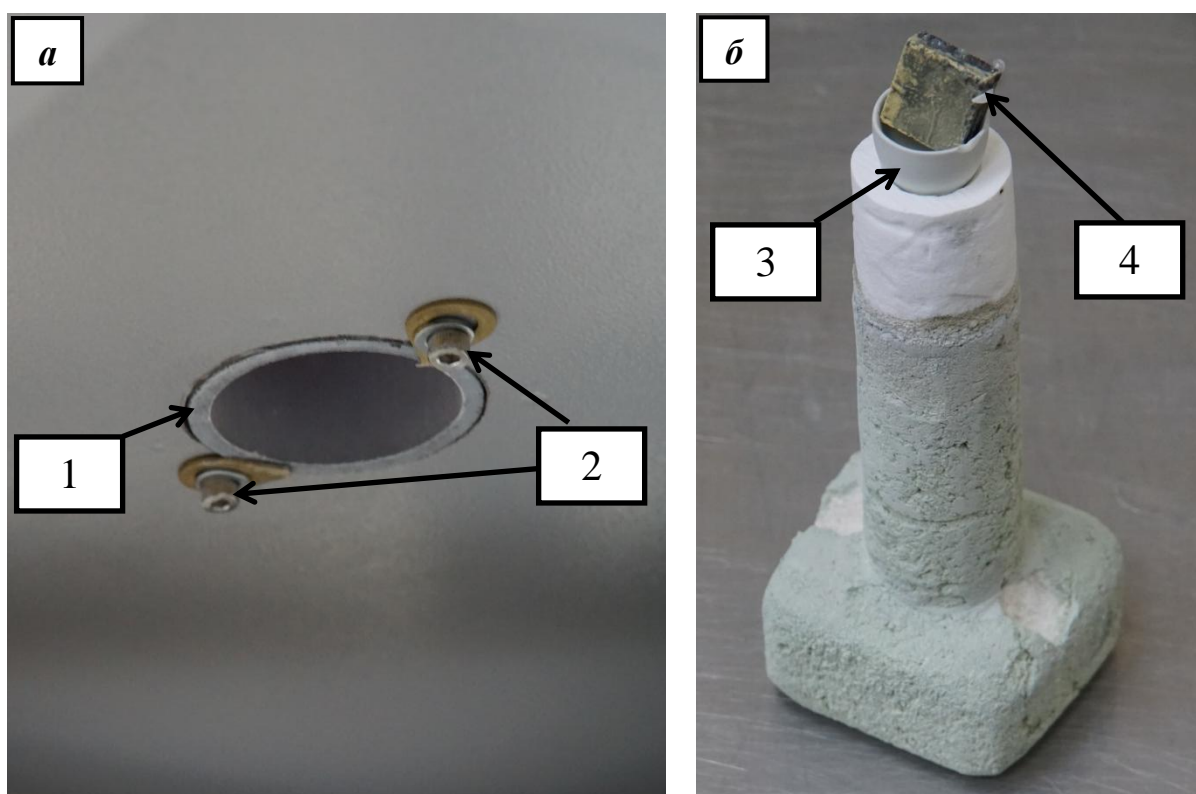


Рис. 2.2. Внешний вид направляющей, установленной в корпусе печи (*a*), и оснастки с тиглем и образцом (*б*): **1** – направляющая, **2** – болты с шайбами, **3** – тигель, **4** – образец

Каждый образец с покрытием подвергали трем термоциклам по режиму 20→1650→20°C с изотермической выдержкой при 1650°C в течение 15 мин.

Аппроксимацию полученных экспериментальных данных по кинетике окисления осуществляли методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга-Марквардта с использованием математического пакета в составе программного обеспечения MathCAD. Достоверность аппроксимации оценивали через коэффициент корреляции Пирсона r .

2.8. Методика огневых газодинамических испытаний образцов из УКМ с защитными покрытиями

Газодинамические стендовые испытания проводили в НИО-8 ФГУП «ЦАГИ» (Россия, г. Жуковский) на индукционном плазмотроне мощностью 240 кВт, оснащенный высокотемпературной аэродинамической трубой ВАТ-104. Моделировали процессы термохимического взаимодействия образцов с гиперзвуковыми потоками воздушной плазмы (для условий входа перспективных возвращаемых летательных аппаратов в атмосферу Земли).

Принципиальная схема установки представлена на рис. 2.3. Подогрев рабочего газа осуществляется бесконтактным способом – с помощью высокочастотного индукционного подогревателя 3, который позволяет получить спектрально чистый высокоэнтальпийный поток газа [114-116]. Подогреватель характеризуется высокой стабильностью и повторяемостью режимов – отклонения параметров от заданных значений не превышают 3 % [115]. Индуктор питается от высокочастотного генератора 4, частота которого составляет 1,76 МГц, колебательная мощность – до 160 кВт. Штатное зажигание разряда осуществляется в среде аргона при вакуумировании разрядной камеры до давления $P_0 = 5-30$ Па. Затем подается рабочий газ (в основном воздух), расход которого и мощность подогревателя плавно увеличиваются. Расход рабочего газа регулируется при помощи системы дросселей 2 вручную или задается программой. Плазма разряда имеет вид веретена, отжатого от стенок разрядной камеры слоем относительно холодного несветящегося газа. Время выхода на режим составляет от 10 до 60 с. Газ, нагретый в подогревателе 3, истекает через сопло Лавалья 5 в рабочую камеру, образуя недорасширенную струю. Давление в рабочей части ВАТ-104 в зависимости от количества и типов подключенных вакуумных насосов и величины расхода газа может составлять 1-1000 Па. На различных расстояниях от среза сопла в струе могут быть реализованы числа Маха $M = 4-8$. Диаметр струи обычно составляет 0,1 м, расстояние от среза сопла до диска Маха – 0,25 м.

Рабочая камера представляет собой камеру Эйфеля и имеет форму цилиндра диаметром 1,6 м и длиной 4 м. К переднему торцу камеры подсоединен подогреватель газа 3 с водоохлаждаемым соплом 5, ее задний торец соединен через вакуумный затвор с вакуумной камерой 14. В рабочей камере размещены водоохлаждаемый трехпозиционный координатный механизм 8 ввода модели 7 в поток и теплообменник 12, охлаждающий высокотемпературную струю газа после обтекания образца. Плазмотрон обеспечивает нагрев рабочего газа до температуры $T_0 = 5000-10000$ К при расходе до 5 г/с и полном давлении до $P_0 = 0,5$ атм. Максимальная продолжительность одного огневого эксперимента ограничена нагреванием рабочей камеры и составляет ~ 20 мин. Скорость потока равна 4-5 км/с, тепловой поток к модели 0,1-10 МВт/м². При испытаниях образцов материалов и элементов теплозащиты размером менее 70 мм удается выпол-

нить все основные условия моделирования [115] термохимического воздействия потока на элементы спускаемого аппарата, летящего со скоростью 4-8 км/с на высоте 60-100 км.

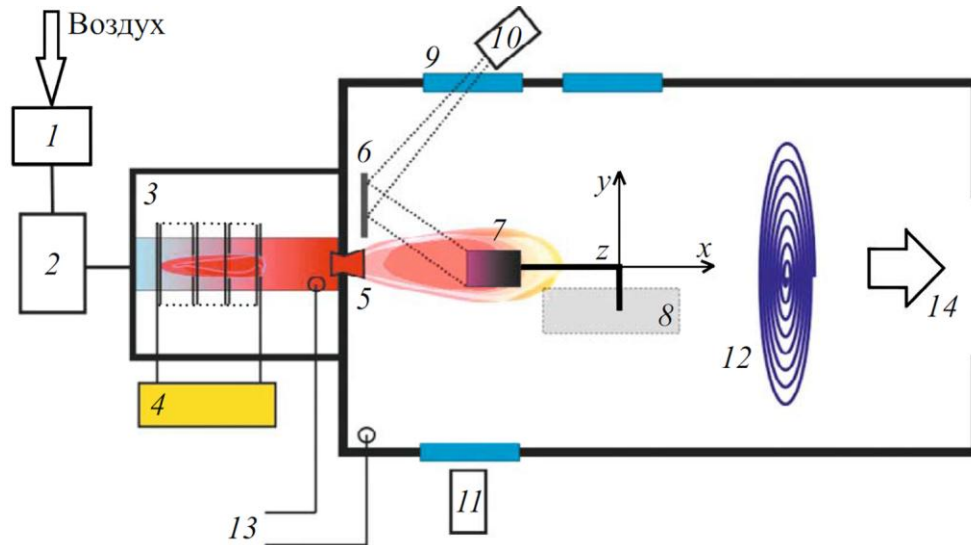


Рис. 2.3. Схема установки ВАТ-104: 1 – расходомер; 2 – система дросселей; 3 – индукционный подогреватель; 4 – высокочастотный генератор; 5 – сопло; 6 – зеркало; 7 – модель; 8 – координатный механизм; 9 – оптическое окно; 10 – CCD камера; 11 – видеокамера; 12 – теплообменник; 13 – датчики давления; 14 – направление в вакуумную камеру

Для автоматизированного сбора и машинной обработки измеряемых величин используется рабочая станция с аналого-цифровыми и цифро-аналоговыми преобразователями. На вход системы подаются сигналы от датчиков давления, термопар, установленных на модели, показания анодного напряжения генератора и анодной мощности. Давление P_0 в подогревателе 3 измеряется датчиками ИКД-200 и ИКД-780 – 13. Величина расхода газа определяется с помощью датчиков 1, основанных на балансе температуры трубки, через которую подается газ. Для измерения давления в рабочей камере используются датчики ИКД-10, «Сапфир» и вакуумметр ВИТ-3 – 13.

Достигнутые в процессе испытаний температуры на лицевой и тыльной поверхностях образцов T_w измеряли пирометром VS-СТТ-285/Е/Р-2001 на длине волны 890 нм с учетом поправки на спектральную степень черноты покрытия, которую принимали равной $\varepsilon = 0,4$ и $0,7$. Для улучшения ракурса наблюдения исследуемой поверхности модели 7 используется металлическое зеркало 6. Направление наблюдения составляет угол 36° с нормалью в критической точке к поверхности модели. Дополнительно ведется запись испытаний на цифровую видеокамеру 11 фирмы Sony.

Для установки образцов в рабочей камере изготавливали специальные модели (рис. 2.4а). В центре тыльной стороны каждого из защищенных покрытиями образцов высверливали отверстие диаметром 3 мм, глубиной 3,5-4,0 мм. Далее в отверстие и на прилегающую к нему

зону наносили безобжиговое покрытие класса МАИ Д5-Р [117], затем в отверстие вставляли керамический держатель, представляющий собой алундовую соломку диаметром 3 мм, и ремонтный слой высушивали по режимам, изложенным в [117]. Фиксацию моделей на координатном механизме осуществляли с помощью цилиндрических державок диаметром 43 мм и длиной 60-80 мм, выполненных из высокотемпературного теплоизоляционного материала ВТНК. Торцевые стороны державки снабжены отверстиями: одно – для ее закрепления на координатном механизме, другое (с противоположной стороны) – для установки в нее модели с алундовым держателем. Также державки снижают потери образцов на излучение. Установленная в рабочей камере на оси потока модель приведена на рис. 2.4б; она же в процессе огневого эксперимента – на рис. 2.4в. Расстояние от выходного сечения сопла до лицевой поверхности моделей во всех экспериментах составляло 56 мм.

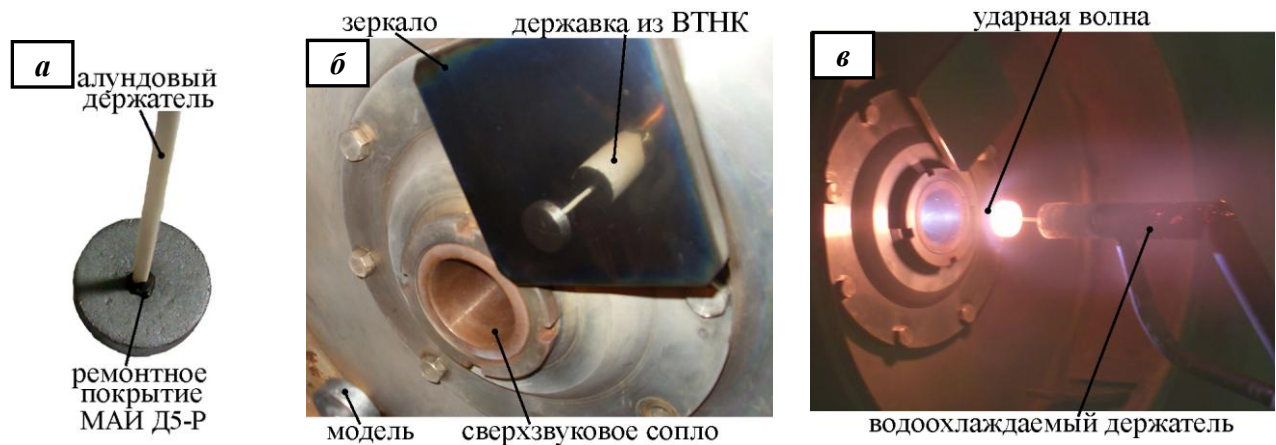


Рис. 2.4. Типовая модель для проведения газодинамических испытаний: *а* – в исходном состоянии; *б* – установленная в аэродинамической трубе; *в* – в процессе испытаний

Взвешивание образцов до и после огневых экспериментов проводили на аналитических весах GR-202 (AND, Япония) с точностью 10^{-4} г.

2.9. Методики структурно-фазовых исследований

2.9.1. Определение гранулометрического состава порошков методом лазерной дифракции

Гранулометрический состав синтезированных порошков изучали методом лазерной дифракции на приборе Analysette 22 Micro Tec Plus (Dr. Fritsch, Германия) с использованием блока диспергирования в жидкости. Смоченные спиртовым раствором порошки предварительно обрабатывали ультразвуком в циркуляционной системе прибора, затем производили дифракционный анализ. Оптимальными условиями измерения, исходя из условий минимизации процессов агрегации частиц, были выбраны: мощность ультразвука 30 Вт (из максимально возможной 50

Вт), частота колебаний 40 кГц, длительность ультразвукового воздействия 60 с, производительность центробежного насоса при циркуляции проб в жидкой среде 6 условных единиц из 10. Анализ выполняли в диапазоне вероятных размеров частиц от 0,1 до 500 мкм с использованием зеленого ($\lambda = 532$ нм, 7 мВт) и инфракрасного ($\lambda = 940$ нм, 9 мВт) лазеров с последующим автоматическим объединением исследованных интервалов. Для обработки данных дифракции лазерного излучения и определения размеров частиц использовали расчетную модель Фраунгофера и алгоритм с автоматическим выбором кривой аппроксимации.

2.9.2. Рентгеноструктурный фазовый анализ

Съемку рентгенограмм выполняли на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с медным анодом $\text{Cu K}\alpha$. Коллимационные горизонтальные щели, ограничивающие вертикальное расхождение пучка рентгеновских лучей, подбирали в зависимости от размеров исследуемых участков, изменяя их в пределах от 0,5 до 1,5 мм. Для регистрации излучения использовали полупроводниковый детектор Si(Li), настроенный на дублет $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$. Съемку рентгенограмм производили с шагом $0,02^\circ$ при радиусе гониометра 520 мм со скоростью $0,5^\circ/\text{мин}$. Работа ARL X'tra обеспечивается программным комплексом WinXRD 2.0-8с. Для выполнения рентгенофазового анализа (РФА) применяли программу Crystallographica Search-Match V.3,1,0,0 (Oxford Cryosystems, Великобритания) и базу данных эталонных рентгенограмм ICDD PDF-2 (2010 г.). Для оценки количественного содержания фаз использовали метод корундовых чисел и/или метод Ритвельда с применением программы SIROQUANT V3 (Sietronics Pty Ltd, Австралия).

2.9.3. Приготовление металлографических шлифов

Для изготовления металлографических шлифов использовали прецизионное оборудование фирмы Struers (Дания): отрезной станок Accutom-50, электрогидравлический пресс для горячей запрессовки CitoPress-1, шлифовально-полировальный комплекс, состоящий из TegraPol-11, TegraForse-1 и TegraDoser-5. На поверхность экспериментальных образцов после окисления дополнительно напыляли углеродные пленки толщиной 50-100 нм для обеспечения стока электрического заряда, транспортируемого к диэлектрической поверхности сканирующим электронным пучком. Напыление пленок осуществляли на вакуумном универсальном посту ВУП-4 (РФ).

2.9.4. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия

Микроструктурные исследования проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) S-3400N (Hitachi, Япония) и EVO-40 (Carl Zeiss, Германия), оснащенных рентгеновскими энергодисперсионными спектрометрами (ЭДС) NORAN System (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) и X-Max (Oxford Instruments, Великобритания) соответственно. Элементный состав определяли при ускоряющем напряжении 10-15 кВ и токе зонда 1 нА.

2.9.5. Синхронный термический анализ

Исследование структурных превращений, происходящих при нагреве синтезированных гетерофазных порошков, выполняли методами синхронного термического анализа на приборе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в режиме дифференциального термического анализа (ДТА) совместно с режимом термогравиметрического анализа (ТГА). Метод ДТА основан на измерении и сравнении температур образца и эталона. Методом ТГА измеряется изменение массы (гравиметрической силы образца) в зависимости от температуры.

На первом этапе исследования проводили съемку базовой линии с целью выделения полезной информации о процессе – об условиях проведения эксперимента, конструкции измерительной части прибора, наличии различного рода артефактов (например, о состоянии нагревательных элементов), особенностях метода (например, об изменении выталкивающей силы с температурой, влиянии теплового излучения на сигнал, характеристиках ПИД регулирования процессом, инерционности системы и т.д.). На втором этапе исследования проводили последовательную съемку исследуемых порошков с учетом коррекции (деконволюции) получаемого сигнала посредством вычитания из него базового сигнала, зафиксированного на первом этапе. Данная процедура позволила очистить экспериментальный сигнал (линию отклика) от лишней информации, не относящейся к исследуемым превращениям.

Проведение измерений осуществляли в высокотемпературной печи с вольфрамовым нагревательным элементом в инертной среде He сверхвысокой чистоты (марка 7,0). Расход He через весовую часть прибора в процессе измерения составлял 40 мл/мин, через образец и эталон – 80 мл/мин. Нагрев образцов проводили в открытых тиглях из вольфрама объемом 0,08 мл при линейно возрастающей температуре печи со скоростью 10 °С/мин. Тигли имели коническую форму и размещались в конических выемках верхней части ТГ-ДТА сенсора, выполненного из W-Re сплава. Держатель сенсора разрезан посередине для термического разделения сторон сравнения – образца и эталона. В качестве эталона использовали пустой тигель. Температуры образца и эталона измеряли с помощью встроенных термопар, выполненных из сплавов

W3%Re – W25%Re. Точность измерения температуры $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Температуру весовой части прибора в процессе эксперимента поддерживали на постоянном значении 27°C посредством термостата F25-MA (Julabo, Германия). Изменение массы образцов регистрировали с точностью до 1 мкг. Изотермический дрейф весов во всем температурном диапазоне не превосходил 10 мкг/час. Сбор данных и расчеты, а также управление работой прибора выполняли при помощи программного обеспечения Proteus Software (Netzsch, Германия), работающей под оболочкой MS-Windows.

Исследование термической деструкции раствора коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате (связующего для приготовления шликерных суспензий) проводили на этом же приборе в режиме дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) совместно с режимом ТГА. Метод ДСК основан на измерении и регистрации тепловой мощности (т.е. количества тепла в единицу времени), выделяемой/поглощаемой образцом в сравнении с эталоном и необходимой для поддержания между ними нулевой разности температур. Пробы готовили следующим образом. Раствор коллоксилина помещали в тигли из Al_2O_3 объемом 0,085 мл, заполняя их до середины, и сушили на воздухе в два этапа: при комнатной температуре в течение 24 ч и при $50\pm 1^\circ\text{C}$ – в течение 48 ч.

Проведение измерений осуществляли в высокотемпературной печи с нагревательным элементом из SiC в динамической среде He сверхвысокой чистоты (марка 7,0). Нагрев проб проводили до 1400°C в открытых тиглях при линейно возрастающей температуре со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Расход He через измерительную ячейку (образец и эталон) в процессе эксперимента составлял 50 мл/мин, через весовую часть прибора – 20 мл/мин. В качестве эталона использовали пустой тигель. Температуры образца и эталона измеряли с помощью встроенных термопар типа S, выполненных из Pt-Rh сплавов.

2.10. Методика определения каталитической активности покрытий

Константу скорости гетерогенной рекомбинации атомов K_w на активных центрах поверхности покрытий определяли по разности плотности теплового потока к эталонному и исследуемым покрытиям. С помощью параметрического численного моделирования обтекания и теплообмена образца рассчитывали производную dK_w/dT_w [118]. Значение K_w для исследуемых образцов находили по известному значению K_{ws} для эталонного образца, величине dK_w/dT_w и разности температур ΔT_w теплоизолированных исследуемых и эталонного образцов [118]:

$$K_w = K_{ws} + (dK_w/dT_w) \cdot \Delta T_w \quad (2.8)$$

В качестве эталона использовали образцы из C_f/SiC композита с покрытием МАИ Д5, для которого константа скорости гетерогенной рекомбинации определена ранее [116].

2.11. Методика определения излучательной способности покрытий

Спектральную излучательную способность покрытий $\epsilon(\lambda)$ при комнатной температуре определяли через поглотительную способность $\alpha(\lambda)^*$, измеряемую с помощью спектрофотометра SPECORD M40 (Carl Zeiss Iena, Германия), оснащенного приставкой для измерения отражения с фотометрическим шаром. Поверхность исследуемого образца освещается под углом 8° по отношению к нормали поверхности и отраженное от образца излучение попадает на фотоприемник, многократно отразившись от поверхности сферы (рис. 2.5). При этом в сфере находится экран, предотвращающий попадание отраженного от образца света непосредственно на фотоприемник. Также в сфере устанавливается ловушка, поглощающая компоненту блеска в отраженном от образца излучении. Спектрофотометр и приставка имеют два симметричных оптических канала. В одном канале устанавливается исследуемый образец, в другом – образец сравнения (стандарт). Производится измерение коэффициента отражения $\beta(\lambda)$ образца относительно стандарта.

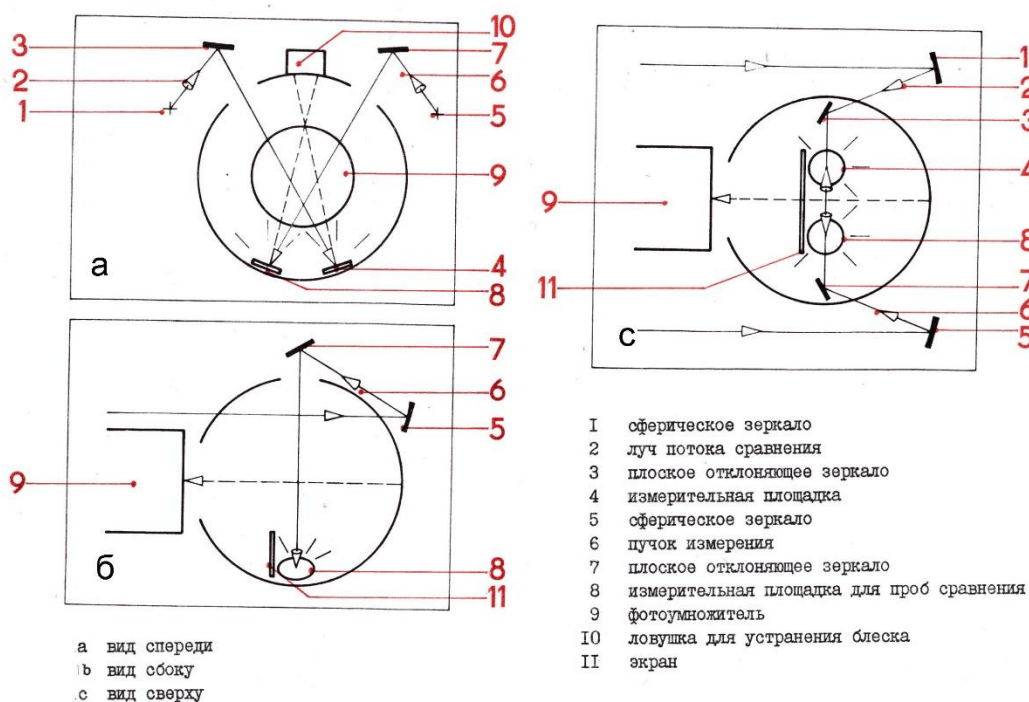


Рис. 2.5. Оптическая схема приставки для измерения коэффициента отражения образцов

* Излучательная способность (степень черноты) показывает, какую долю от энергии абсолютно черного тела излучает данное тело при той же температуре. Излучательная способность тела равна его поглотительной способности.

В качестве стандарта полностью матово-белой поверхности может использоваться либо оксид магния MgO, либо сульфат бария BaSO₄. Коэффициент отражения этих стандартов принимается равным 100 %. Спектрофотометр позволяет проводить измерения в ультрафиолетовой и в видимой областях спектра вплоть до длины волны 0,9 мкм. В приставку может быть установлен образец с максимальными размерами плоской поверхности 85x140 мм и толщиной до 15 мм. Минимально допустимый диаметр образца – 24 мм. Размер освещаемого участка (площадь осреднения) составляет 10x12,4 мм.

Излучательная и поглощательная способности покрытия при комнатной температуре находятся из соотношения:

$$\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) = 1 - \beta(\lambda). \quad (2.9)$$

2.12. Методика исследования адгезионной прочности в системе «УКМ – покрытие»

Адгезионную прочность покрытий определяли по методу из ГОСТ 32299-2013, в основе которого лежит разрушение склеенных образцов при нормальном отрыве. Образцы с нанесенными покрытиями приклеивали с обеих сторон к оснастке, представляющей собой цилиндр с плоской поверхностью на одном из торцов и резьбой для установки в испытательной машине – на другом. Склеивание проводили по ОСТ 92-0949-74 при помощи клея ВК-9. Технологический процесс включал: подготовку склеиваемых поверхностей (зачистка поверхности оснастки абразивной бумагой и обезжиривание; обезжиривание поверхности покрытия), смешение компонентов клея, фиксацию оснастки с образцом в жестком зажиме до полного отверждения клея (24 ч). Испытания образцов проводили на разрывной машине LFM-300 (Walter + Bai AG, Швейцария). Прочность при нормальном отрыве вычисляли по формуле [112, 119]:

$$\sigma_{отр} = P/F, \quad (2.10)$$

где P – нагрузка разрушения, Н; F – площадь поверхности, работающей на отрыв.

2.13. Термодинамические расчеты

Расчет изобарно-изотермического потенциала ΔG (свободной энергии Гиббса) возможных химических реакций при окислении проводили с помощью online-калькулятора FАCT, разработанного в Ecole Polytechnique and McGill University (Канада) [120].

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

3.1. Планирование эксперимента при исследовании и оптимизации жаростойкости материалов в системе Si-Zr-Mo-B

При разработке стратегии проведения исследований наиболее рациональным явился путь создания на первых этапах специальных гетерофазных материалов с требуемой структурой, которые затем могут быть нанесены на УКМ в виде тонкослойных слоев с использованием шликерно-обжиговой технологии. Обеспечив наличие на границе раздела «подложка – покрытие» барьерно-компенсационных слоев, такой подход открывает широкие материаловедческие возможности рецептурной разработки практически универсальных материалов, пригодных для формирования покрытий на подложках широкого номенклатурного перечня.

Перспективными гетерофазными материалами, удовлетворяющими предложенной архитектуре жаростойких покрытий, являются композиции на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 , матрицей в которых выступает либо фаза $ZrSi_2$ ($T_{пл} = 1620$ °C), либо еще более легкоплавкие эвтектики в системе Si- $ZrSi_2$ - $MoSi_2$. Варьирование соотношением фаз открывает широкие возможности целенаправленного управления эксплуатационными и функциональными свойствами материалов. Граничными условиями при выборе составов наряду с высокой жаростойкостью являются, с одной стороны, максимально возможное содержание тугоплавких фаз ZrB_2 ($T_{пл} = 3245$ °C) и $MoSi_2$ ($T_{пл} = 2020$ °C), определяющих температуруустойчивость и стойкость композиций к эрозионному уносу в скоростных потоках, а с другой – наличие достаточного количества легкоплавких компонентов, обеспечивающих возможность спекания порошковых материалов в компактные слои, способность к релаксации термических напряжений и самозалечивание случайных дефектов. Однако выбор конкретных составов композиций осложняется отсутствием в открытой литературе сведений о диаграмме состояния в псевдобинарной системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и тройной фазовой диаграммы в системе Si-Zr-Mo, за исключением малоинформативных изотермических разрезов при 1250°С и 1600°С (рис. 3.1).

Для увеличения эффективности и сокращения сроков экспериментальных исследований в области поиска химических составов гетерофазных материалов в системе Si-Zr-Mo-B, обладающих высокой жаростойкостью, в рамках настоящей работы используются методы статистического планирования и оптимизации [123-125]. Решаемые задачи – построение математической модели, достоверно описывающей зависимость жаростойкости материала от его химического состава, и определение концентрационной области оптимальных с точки зрения жаростойкости составов. В качестве параметра оптимизации выбран удельный привес образцов q за

определенный промежуток времени при данной температуре в условиях статического окисления.

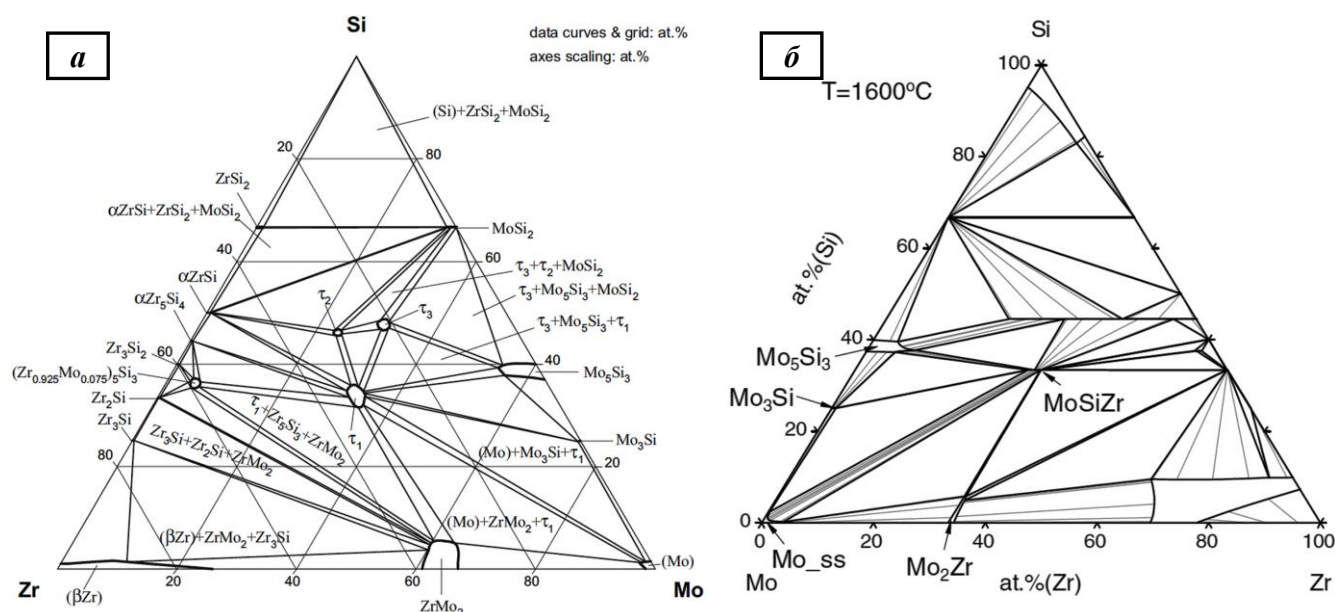


Рис. 3.1. Изотермический разрез системы Si-Zr-Mo (химический состав, ат. %) при температуре: **a** – 1250°C [121], **б** – 1600°C [122]

Общий вид математической модели, используемой в данной работе:

$$\hat{q} = f(x_1, x_2, x_3, x_4), \quad (3.1)$$

где \hat{q} – удельный привес материала, предсказанный математической моделью; x_1, x_2, x_3, x_4 – концентрации Si, Zr, Mo, B в материале соответственно. Адекватность математической модели тем выше, чем ближе \hat{q} к удельному привесу q_i , наблюдаемому в i -м эксперименте.

Поскольку входными значениями или факторами эксперимента выступают концентрации элементов материала, а определяемым параметром является характеристика жаростойкости, задача планирования эксперимента сводится к изучению диаграммы состав – жаростойкость. При такой постановке задачи планирование эксперимента обладает следующими особенностями:

- факторное пространство представляет собой $(d - 1)$ -мерный симплекс, где d – количество факторов. Поскольку в данной работе рассматриваются четыре элемента ($d = 4$), факторное пространство представляет собой трехмерный симплекс или тетраэдр;
- факторы эксперимента подчиняются следующему соотношению:

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 100. \quad (3.2)$$

С учетом (3.2) обычный полином степени n от d , имеющий C_{d+n}^n неизвестных коэффициентов:

$$\hat{q} = b_0 + \sum_{1 \leq i \leq d} b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq d} b_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq d} b_{ijk} x_i x_j x_k + \dots \quad (3.3)$$

преобразуется к приведенному виду, предложенному Шеффе [123], обладающему сокращенным количеством искоемых коэффициентов. В предположении, что поверхность отклика удельного привеса рассматриваемых четырехкомпонентных материалов может быть аппроксимирована полиномами невысоких порядков, уравнения регрессии задаются в виде приведенных полиномов второго и неполного третьего порядков, содержащих 10 и 15 неизвестных коэффициентов соответственно:

$$\hat{q} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + b_{34} x_3 x_4, \quad (3.4)$$

$$\hat{q} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + b_{34} x_3 x_4 + b_{123} x_1 x_2 x_3 + b_{124} x_1 x_2 x_4 + b_{134} x_1 x_3 x_4 + b_{234} x_2 x_3 x_4 + b_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4. \quad (3.5)$$

При составлении матрицы планирования эксперимента учитывались следующие соображения:

- в предположении преимущественного образования фаз $ZrSi_2$, $MoSi_2$, ZrB_2 при синтезе материалов в системе Si-Zr-Mo-B суммарное содержание кремния и бора в композициях должно составлять не менее 66,7 ат.%. В противном случае вместо высших силицидов будут образовываться более тугоплавкие силициды, обогащенные металлами ($ZrSi$, Zr_5Si_3 , Mo_5Si_3 и др.), что приведет к снижению количества относительно легкоплавких компонентов ($ZrSi_2$, эвтектики в системе Si-ZrSi₂-MoSi₂) и сделает невозможным применение шликерно-обжиговой технологии в качестве метода формирования покрытий;
- в предположении, что фаза ZrB_2 будет главным образом обеспечивать температурную устойчивость (устойчивость к потере геометрической формы при температурных воздействиях в результате оплавления, стекания и пр.) материала и сформированного из него покрытия, а также, опираясь на положительный опыт при решении аналогичных задач в системе Si-TiSi₂-MoSi₂-TiB₂ [126], в рамках настоящего исследования содержание бора в композициях следует варьировать от 10 до 35 ат.%;
- в предположении высокой жаростойкости фазы $MoSi_2$ [59, 127-130] и ее способности при совместном окислении с ZrB_2 образовывать в оксидной зоне стабильную тугоплавкую фазу MoB [127], а также, принимая во внимание необходимость исследования структуры и особенностей поведения материалов в системе Si-Zr-Mo-B с различным соотношением дисилицидов $ZrSi_2$ и $MoSi_2$ (при отсутствии диаграммы состояния между ними), содержание молибдена в изучаемых композициях следует варьировать в пределах от 1,9 до 8 ат.%

Поскольку на факторы наложены линейные ограничения, то план эксперимента необходимо строить на выпуклом полиэдре (многограннике) внутри симплекса. Для этого предложен

план Мак-Лина и Андерсона [124, 125], который задается множеством точек, лежащих в вершинах, центрах граней и центре полиэдра. С учетом указанных ограничений было выбрано 8 составов, образующих вершины полиэдра, 6 составов, составляющих центры его граней, 1 состав, являющийся геометрическим центром полиэдра. План эксперимента, разработанный согласно этим принципам, представлен в таблице 3.1.

Табл. 3.1. Расчетная матрица планирования эксперимента

№ состава	Si	Zr	Mo	B	Si	Zr	Mo	B
	ат. %				мас. %			
1	62,9	23,7	3,4	10	40,491	49,554	7,477	2,478
2	62,9	20,3	6,8	10	40,343	42,29	14,898	2,469
3	56,95	24,975	8,075	10	33,598	47,858	16,273	2,271
4	56,95	29,65	3,4	10	33,754	57,08	6,884	2,282
5	35,15	27,95	1,9	35	24,092	62,225	4,449	9,234
6	35,15	26,05	3,8	35	24,04	57,868	8,878	9,214
7	31,825	28,663	4,512	35	20,691	60,528	10,022	8,759
8	31,825	31,275	1,9	35	20,75	66,234	4,232	8,784
9	49,025	24,5	3,975	22,5	32,501	52,755	9,002	5,742
10	46,70625	24,997	5,79675	22,5	29,871	51,926	12,664	5,539
11	44,3875	28,64075	4,47175	22,5	27,51	57,655	9,467	5,368
12	46,70625	28,14375	2,65	22,5	29,972	58,661	5,809	5,558
13	59,925	24,65625	5,41875	10	36,906	49,323	11,4	2,371
14	33,4875	28,4845	3,028	35	22,351	61,753	6,904	8,992
15	46,70625	26,570375	4,223375	22,5	29,921	55,288	9,242	5,549

На рис. 3.2 графически представлен симплекс в системе Si-Zr-Mo-B и выбранные точки (отмечены сиреневым цветом) плана эксперимента, образующие выпуклый полиэдр (выделен красным цветом), внутри которого будет осуществляться поиск состава с максимальной жаростойкостью.

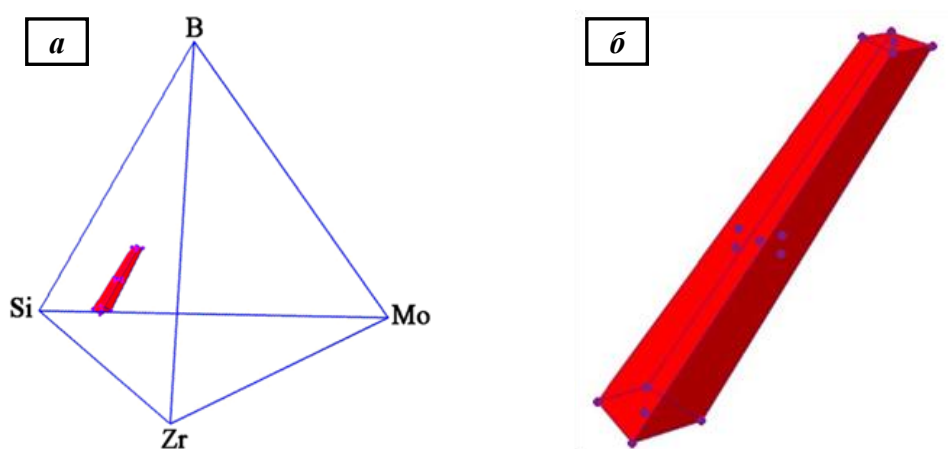


Рис. 3.2. Область исследования (полиэдр) жаростойкости материалов в системе Si-Zr-Mo-B и точки плана эксперимента внутри симплекса (а) и в увеличенном виде (б)

3.2. Выбор способа получения гетерофазных порошковых материалов в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2

Одним из наиболее прогрессивных методов получения гетерофазных порошковых материалов со сложным фазовым составом является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, основанный на использовании тепла, выделяющегося при протекании экзотермических химических реакций в исходной порошковой смеси в режиме горения [110, 111]. Существует ряд технологических разновидностей СВС процесса, которые успешно конкурируют с традиционными технологиями получения различных материалов на основе тугоплавких соединений, в том числе порошковых. В сравнении с методами классической порошковой металлургии, технологии СВС обладают низким энергопотреблением, т.к. процесс протекает за счет собственного тепловыделения в системе и не требует затрат энергии на подогрев от внешних источников. Кроме того, преимуществами СВС являются высокая производительность процесса, повышенная чистота продуктов синтеза благодаря высоким температурам (до 4000 К), развиваемым в волне горения, а также в технологиях СВС применяется простое и малогабаритное оборудование. Технологии СВС позволяют получать широкий спектр различных керамик, композиционных материалов, литых материалов, порошков, наплавов, покрытий, которые находят широкое применение в машиностроении (инструментальные материалы, твердые сплавы, абразивы); металлургии (ферросплавы, огнеупоры), электротехнике (высокотемпературные керамики, нагревательные элементы, сверхпроводники); химической промышленности (катализаторы), медицине (материалы с памятью формы) и др.

Получение гетерофазных порошков на основе тугоплавких соединений методом СВС может осуществляться с использованием схем элементного синтеза или синтеза с восстановительной стадией (кальцийтермия, алюмотермия, магнийтермия). Выбор той или иной схемы синтеза в значительной мере зависит от требований, предъявляемых к конечному порошку по химическому и фазовому составу, морфологии, дисперсности, удельной поверхности и др.

Так при применении схемы элементного синтеза обеспечивается высокая чистота конечного продукта, высокая точность химического и фазового состава. Однако во многих случаях применение схемы элементного синтеза является экономически не целесообразным, что связано с высокой стоимостью чистых порошков исходных реагентов, которая зачастую в 5-10 раз превышает стоимость аналогичного оксидного сырья. Металлотермический СВС с восстановительной стадией позволяет использовать гораздо более дешевое оксидное сырье, когда на первой стадии в процессе горения происходит восстановление оксидов с образованием целевого металла или неметалла, который на второй стадии вступает в реакцию с третьим элементом с образованием боридов, карбидов, силицидов и других тугоплавких соединений. Металлотермическая

схема синтеза позволяет получать порошки с более высокой дисперсностью и однородностью по гранулометрическому составу. В результате больших скоростей нагрева и охлаждения в СВС-порошке формируется большое количество дефектов, что улучшает их способность к последующему спеканию [131].

Для большинства металлотермических реакций температуры горения довольно высоки и превышают температуры плавления формирующихся продуктов, что связано с высокой экзотермичностью восстановительных реакций. В результате горения образуется высокотемпературный расплав, в котором под действием гравитационных сил происходит сепарация целевой и шлаковой (оксидной) фаз, что связано с существенным различием их плотностей, когда оксидная фаза заметно легче. Если температура горения ниже температуры плавления продуктов реакций, то гравитационной сепарации не происходит, а полученный продукт представляет собой двухфазный пористый спек, состоящий из целевого продукта и оксидного шлака. Затем полученный спек подвергают механическому измельчению и химической обработке (кислотному обогащению) для выделения целевого продукта.

Выбор металла-восстановителя для проведения металлотермического СВС обусловлен целым рядом факторов: химическими свойствами, термодинамическими показателями, доступностью и дешевизной. В практике СВС наиболее часто в качестве металлов-восстановителей используют Ca, Al и Mg. Для синтеза гетерофазных порошков на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 , была выбрана магнийтермическая схема. В первую очередь это связано с тем, что растворимость магния и его оксида MgO в соляной кислоте значительно выше по сравнению с оксидом алюминия Al_2O_3 , образующимся в продуктах синтеза при алюмотермическом восстановлении. Это позволит на выходе получить достаточно чистый гетерофазный порошок, не содержащий примеси шлаковой фазы. Химические реакции при кальцийтермическом восстановлении носят взрывной характер и требуют повышенных мер безопасности при реализации процесса, что также негативно сказывается на себестоимости конечного порошка.

3.3. Исследование состава и структуры консолидированной керамики на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2

Работы по синтезу и консолидации гетерофазной порошковой керамики в системе Si-Zr-Mo-B в соответствии с разработанным планом эксперимента (табл. 3.1) проводили в научно-учебном центре самораспространяющегося высокотемпературного синтеза Национального исследовательского технологического университета «МИСиС». Используемые методики представлены в разделах 2.2 и 2.3, а наиболее полно отражены в работе [132]. Также в ней на примере композиций 1, 7, 11 и 13 приведены расчетные составы реакционных смесей, параметры

горения, равновесные составы продуктов синтеза и фазовые составы полученных порошков после кислотного обогащения. В настоящем исследовании основное внимание сосредоточено на исследовании консолидированных образцов из синтезированных гетерофазных порошков.

В табл. 3.2 представлены химические составы консолидированных образцов гетерофазных керамик в исследуемой системе по данным ЭДС. Из приведенных данных видно, что во всех без исключения образцах присутствует примесь магния, концентрация которого варьируется в пределах 0,2-2,5 мас.% (0,2-3,6 ат.%) в зависимости от состава. Его наличие связано с выбранной технологией получения гетерофазных порошков. Наличие кислорода в компактах, вероятно, связано с неполным восстановлением исходных (шихтовых) оксидов при синтезе и частичным окислением заготовок в процессе изотермической выдержки при ГП.

Табл. 3.2. Химические составы консолидированных образцов из синтезированных порошков

№ состава	%	Состав с примесями						Состав без примесей			
		Si	Zr	Mo	B	Mg	O	Si	Zr	Mo	B
1	ат.	42,2	15,9	2,4	10,0	0,2	28,9	59,3	23,4	3,8	13,5
	мас.	34,3	42,1	6,7	3,1	0,2	13,4	38,6	49,5	8,5	3,4
2	ат.	43,8	19,7	7,7	10,5	0,4	17,8	53,2	24,3	9,6	12,9
	мас.	29,4	43,0	17,7	2,7	0,2	6,8	31,3	46,4	19,4	2,9
3	ат.	35,0	22,4	4,5	13,3	2,6	21,6	46,5	30,6	6,4	16,5
	мас.	24,3	50,5	10,7	3,6	1,6	8,6	26,7	57,1	12,5	3,6
4	ат.	45,8	23,0	3,3	5,8	0,3	21,4	56,8	29,1	4,3	9,7
	мас.	31,1	50,8	7,6	1,5	0,2	8,3	33,5	55,7	8,7	2,2
5	ат.	25,6	17,9	2,0	21,2	3,0	29,8	55,0	40,2	4,8	-
	мас.	21,4	48,7	5,8	6,8	2,2	14,2	27,2	64,6	8,2	-
6	ат.	27,2	19,4	3,3	22,5	2,2	25,4	34,7	25,6	4,4	35,3
	мас.	21,5	49,9	8,9	6,9	1,5	11,4	23,7	56,8	10,2	9,3
7	ат.	25,2	24,0	4,6	26,5	1,1	18,7	31,3	30,3	5,9	32,5
	мас.	17,9	55,4	11,2	7,3	0,7	7,6	19,3	60,6	12,5	7,7
8	ат.	28,0	28,3	2,5	22,6	0,4	17,6	33,4	32,9	2,9	30,8
	мас.	18,8	61,9	5,8	5,9	0,2	6,7	20,6	66,0	6,0	7,3
9	ат.	34,6	16,0	3,0	17,1	0,3	29,0	47,6	23,9	4,7	23,8
	мас.	28,8	43,2	8,6	5,5	0,2	13,7	31,6	51,6	10,8	6,1
10	ат.	30,6	16,7	4,1	19,8	2,9	25,9	42,4	23,9	6,2	27,5
	мас.	24,7	43,8	11,4	6,2	2,0	11,9	27,9	51,2	13,9	7,0
11	ат.	31,0	19,6	3,4	17,3	2,2	26,2	42,7	27,7	4,9	24,7
	мас.	23,8	48,8	9,0	5,1	1,5	11,5	26,9	56,7	10,5	6,0
12	ат.	30,5	17,7	2,3	16,9	3,6	29,1	45,0	27,1	3,7	24,2
	мас.	25,1	47,2	6,3	5,3	2,5	13,6	29,0	56,8	8,2	6,0
13	ат.	43,1	19,9	4,9	11,3	0,2	20,5	57,7	26,5	6,6	9,2
	мас.	30,6	45,9	11,9	3,1	0,1	8,3	33,9	50,6	13,3	2,1
14	ат.	23,5	19,8	2,6	25,0	2,6	26,7	33,1	28,6	3,9	34,4
	мас.	19,0	52,0	7,1	7,8	1,8	12,3	21,7	61,0	8,7	8,7
15	ат.	31,8	17,4	3,1	14,8	2,7	30,2	46,4	26,6	5,1	21,9
	мас.	25,6	45,4	8,7	4,6	1,9	13,8	29,3	54,5	10,9	5,3

Табл. 3.3. Результаты РФА консолидированных образцов исследуемых составов

№ состава	Фазовый состав											
	ZrSi ₂ (Cmcm)		ZrB ₂ (P6/mmm)		MoSi ₂ (I4/mmm)		ZrSiO ₄ (I41/amd)		m-ZrO ₂ (P21/c)		Si (Fd-3m)	
	Мас. %	Параметры решетки, нм	Мас. %	Параметры решетки, нм	Мас. %	Параметры решетки, нм	Мас. %	Параметры решетки, нм	Мас. %	Параметры решетки, нм	Мас. %	Параметры решетки, нм
1	62	a = 0,3701 b = 1,4730 c = 0,3666	14	a = 0,3165 c = 0,3526	12	a = 0,3203 c = 0,7847	12	a = 0,6599 c = 0,5979	-	-	следы	-
2	42	a = 0,3706 b = 1,4741 c = 0,3670	13	a = 0,3166 b = 0,3528	22	a = 0,3205 c = 0,7851	20	a = 0,6603 c = 0,5981	-	-	3	a = 0,5423
3	48	a = 0,3708 b = 1,4734 c = 0,3670	18	a = 0,3165 c = 0,3524	16	a = 0,3203 c = 0,7847	-	-	15	a = 0,5098	3 Zr ₂ Si	-
4	64	a = 0,3704 b = 1,4736 c = 0,3668	11	a = 0,3166 c = 0,3527	10	a = 0,3203 c = 0,7848	14	a = 0,6601 c = 0,5977	-	-	1 (0,5)	-
5	35	a = 0,3707 b = 1,4728 c = 0,3672	44	a = 0,3165 c = 0,3524	7	a = 0,3202 c = 0,7844	13	a = 0,6594 c = 0,5976	-	-	1 (0,6)	-
6	29	a = 0,3714 b = 1,4745 c = 0,3675	46	a = 0,3167 c = 0,3527	12	a = 0,3204 c = 0,7852	12	a = 0,6599 c = 0,5982	-	-	1 (0,6)	-
7	23	a = 0,3719 b = 1,4749 c = 0,3680	47	a = 0,3167 c = 0,3526	13	a = 0,3206 c = 0,7854	9	a = 0,6604 c = 0,5990	8	-	-	-
8	33	a = 0,3708 b = 1,4748 c = 0,3671	44	a = 0,3166 c = 0,3528	7	a = 0,3205 c = 0,7849	5	a = 0,6602 c = 0,5988	11	-	-	-
9	48	a = 0,3705 b = 1,4734	33	a = 0,3166 c = 0,3527	13	a = 0,3204 c = 0,7849	6	a = 0,6607 c = 0,5986	-	-	-	-

		c = 0,3668													
10	37	a = 0,3708 b = 1,4740 c = 0,3671	31	a = 0,3165 c = 0,3525	17	a = 0,3203 c = 0,7847	12	a = 0,6600 c = 0,5980	3	-	-	-	-	-	-
11	42	a = 0,3710 b = 1,4733 c = 0,3673	28	a = 0,3165 c = 0,3526	13	a = 0,3203 c = 0,7848	17	a = 0,6598 c = 0,5979	-	-	-	-	-	-	-
12	48	a = 0,3707 b = 1,4739 c = 0,3670	30	a = 0,3166 c = 0,3527	9	a = 0,3203 c = 0,7848	13	a = 0,6599 c = 0,5979	-	-	-	-	-	-	-
13	54	a = 0,3703 b = 1,4733 c = 0,3667	13	a = 0,3165 c = 0,3525	16	a = 0,3203 c = 0,7846	17	a = 0,6599 c = 0,5978	-	-	-	-	-	-	-
14	31	a = 0,3709 b = 1,4739 c = 0,3672	45	a = 0,3166 c = 0,3526	9	a = 0,3203 c = 0,7847	11	a = 0,6601 c = 0,5981	4	-	-	-	-	-	-
15	45	a = 0,3707 b = 1,4742 c = 0,3670	26	a = 0,3166 c = 0,3527	14	a = 0,3204 c = 0,7853	15	a = 0,6604 c = 0,5979	-	-	-	-	-	-	-

Табл. 3.4. Плотность и остаточная пористость консолидированных образцов исследуемых составов

№ состава	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\rho_{гидр}$, г/см³	4,23	4,79	5,05	4,79	4,79	4,92	5,30	5,07	4,63	4,66	5,12	4,80	4,78	4,79	4,79
$\rho_{нет}$, г/см³	4,60	4,93	5,37	5,07	5,04	5,14	5,49	5,36	4,75	5,13	5,15	4,96	5,04	5,18	4,99
Пористость, %	7,36	2,89	5,96	5,43	4,84	4,29	3,51	5,47	2,54	9,07	0,69	3,40	5,21	7,68	4,05

Сравнительный анализ экспериментальных данных по элементному составу ГП-образцов, определенных методом ЭДС без учета примесей (Mg и O) (табл. 3.2), с матрицей планирования (табл. 3.1) позволяет сделать вывод о том, что практически для всех исследуемых образцов их химический состав очень близок к расчетному. При этом разброс значений концентраций элементов не превышает погрешность измерений. Наибольшая разница в значениях содержания основных элементов Zr и Si наблюдается для составов 2, 3 и 5. В образцах состава 5 экспериментально не удалось установить концентрацию бора методом ЭДС, что повлекло за собой завышение истинных значений концентраций остальных элементов.

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа ГП-образцов исследуемых составов представлены в табл. 3.3. По данным РФА основными фазами являются дисилициды циркония $ZrSi_2$ и молибдена $MoSi_2$, диборид циркония ZrB_2 , а также циркон (ортосиликат циркония) $ZrSiO_4$, концентрации которых варьируются в зависимости от заданного состава. Дисилицид циркония $ZrSi_2$ является самым легкоплавким соединением из выше указанных ($T_{пл} = 1620^\circ C$) в исследуемой системе, его концентрация в компактах варьируется в пределах 23-64 мас.%. Содержание диборида циркония ZrB_2 , который является наиболее тугоплавким соединением в составе исследуемых образцов ($T_{пл} = 3245^\circ C$), практически обратно пропорционально доли фазы $ZrSi_2$ и варьируется в интервале от 11 до 47 мас.% в зависимости от содержания бора. Концентрация $MoSi_2$ ($T_{пл} = 2020^\circ C$) изменяется в пределах от 7 до 22 мас.% и зависит только от содержания молибдена. Наряду с основными фазами практически во всех образцах присутствует циркон $ZrSiO_4$, доля которого не превышает 20 мас.%. Исключение составляют образцы состава 3, в которых вместо циркона зафиксировано наличие фазы $m-ZrO_2$ в количестве 15 мас.%. Также фаза $m-ZrO_2$ присутствует в составах 7, 8, 10 и 14, но в меньшем количестве (3-11 мас.%). Наличие указанных оксидных фаз в полученных образцах связано с выбранной технологией получения гетерофазных порошков в системе Si-Zr-Mo-B методом магнийтермического восстановления оксидов в режиме горения и с окислением заготовок при ГП. Кристаллический Si в составе образцов по данным РФА практически отсутствует. Установлено его наличие только в составах 1, 2, 4, 5 и 6, при этом его максимальная концентрация не превышает 3 мас.%. Не следует исключать возможность присутствия элементарного кремния в образцах в аморфном состоянии, что невозможно зафиксировать методом РФА.

Типичные микроструктуры полученных ГП-образцов в обратно отраженных электронах при увеличении в 2000 крат приведены на рис. 3.3 на примере составов 2, 9 и 7, показавших наилучшую жаростойкость в условиях статического окисления на воздухе при $1400^\circ C$ (см. раздел 3.4.1) и $1650^\circ C$ (см. раздел 3.4.2). Характерно, что данные составы представляют все три группы композиций с различным соотношением легкоплавкой $ZrSi_2$ и тугоплавкой ZrB_2 фаз (нижнее основание, срединная плоскость и верхнее основание полиэдра (области исследования))

(рис. 3.26)). Во всех образцах матрицей является дисилицид циркония $ZrSi_2$, который представлен на фотографиях в виде связанных областей серого цвета. Внутри матрицы равномерно распределены светло-серые частицы ZrB_2 в виде вытянутых кристаллов правильной огранки и светло-серые включения $MoSi_2$. Темно-серые включения, соответствующие фазе $ZrSiO_4$, находятся на границах зерен матричной фазы.

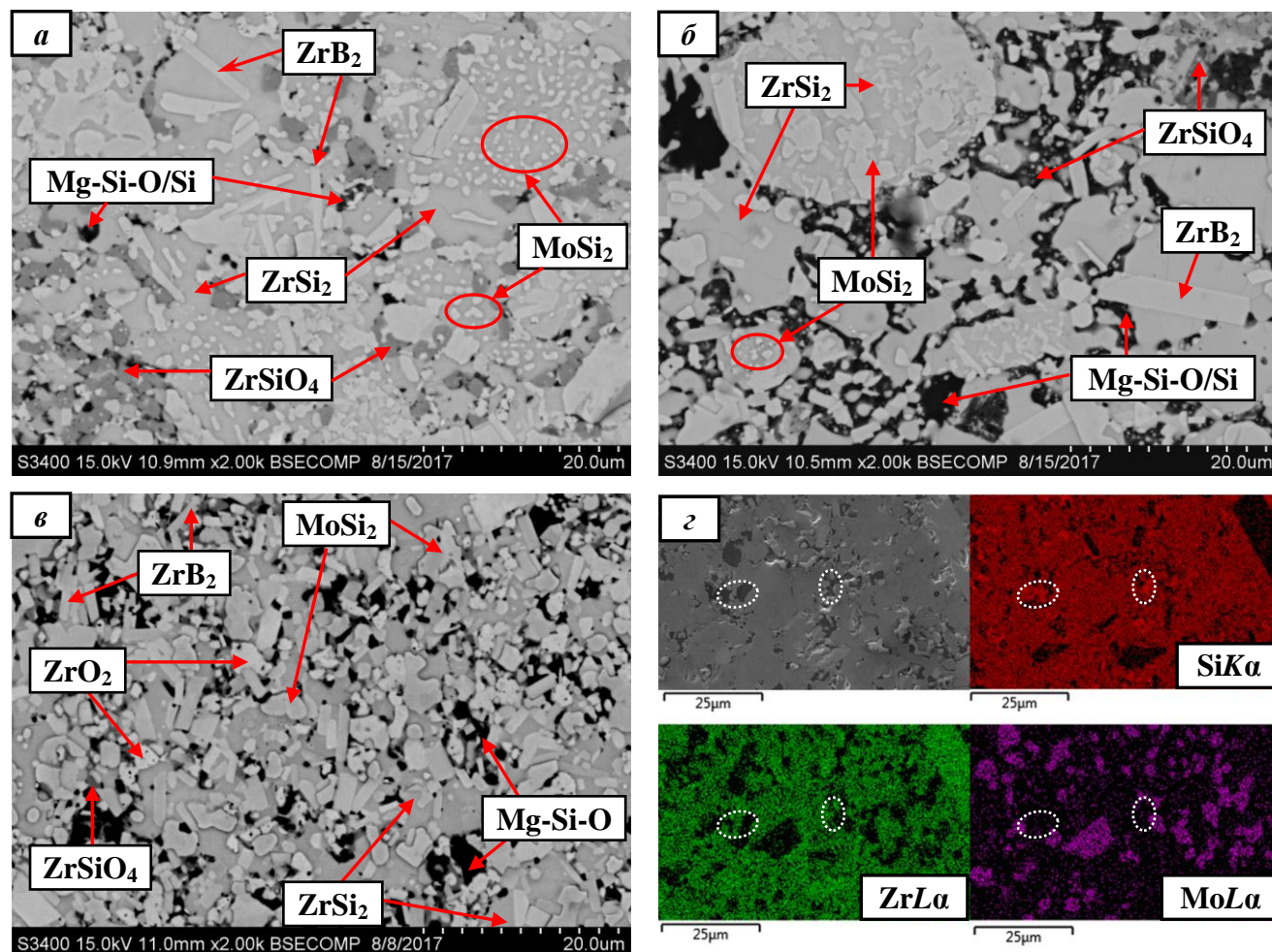


Рис. 3.3. Микроструктура ГП-образцов составов 2 (а), 9 (б), 7 (в) и распределение элементов в образце состава 2 в характеристическом рентгеновском излучении (г)

Кроме того, во всех образцах выявлены оксидные включения темного цвета, которые содержат элементы $Mg-Si-O$ в соотношении близком к 1:1:2. В образцах составов 2 и 9 также найдены темные включения, элементный состав которых соответствует чистому Si (рис. 3.3г). Темные области включений $Mg-Si-O$, так же как элементарный кремний и $ZrSiO_4$, распределены по границам силицидов $ZrSi_2$ и $MoSi_2$. Поскольку методом РФА присутствие силикатов магния и элементарного кремния в образцах состава 7 и 9 не зафиксировано, можно предположить, что это связано с их рентгено-аморфным состоянием.

Дисперсность и морфология фаз в образцах составов 2, 9, 7 близки друг другу. Средний размер зерен таких структурных составляющих как ZrB_2 , $MoSi_2$, $ZrSiO_4$ и включений $Mg-Si-$

O/Si не превышает 5 мкм. В составе 9 встречаются относительно крупные зерна ZrB_2 , достигающие в продольном направлении ~ 15 мкм, а наряду с дисперсными выделениями $MoSi_2$ имеются отдельные крупные зерна этой фазы неправильной формы с характерным линейным размером ~ 10 мкм. Карты распределения элементов, представленные на рис. 3.3г, демонстрируют высокую однородность состава ГП-образцов в целом.

По данным СЭМ и ЭДС ГП-образцы остальных составов имеют аналогичные структурные составляющие, коррелирующие с данными РФА. Не смотря на это дисперсность и морфология фаз различны. Во всех без исключения образцах матрицей является $ZrSi_2$. Наиболее дисперсной структурой, когда средний размер частиц ZrB_2 и зерен $MoSi_2$, а также оксидных включений $ZrSiO_4$ и Mg-Si-O, не превышает 5 мкм, наряду с составами 2 и 7 обладают также составы 4, 5, 6 и 8. Во всех без исключения образцах частицы ZrB_2 имеют прямоугольную вытянутую форму, а их размер в продольном направлении меняется от 2-3 до 15-20 мкм в зависимости от состава. Наиболее сильно отличается морфология и дисперсность зерен дисилицида молибдена $MoSi_2$. Так, например, наряду с составом 9 в образцах составов 1, 3, 8, 11 и 12 частицы $MoSi_2$ представляют собой довольно крупные зерна неправильной формы, при этом в образцах состава 12 также присутствуют и дисперсные выделения данной фазы. Выделения фазы $MoSi_2$ в образцах состава 4 представляют собой прослойки внутри матрицы $ZrSi_2$ и очень напоминают собой структуру эвтектического типа. А в структуре образцов состава 3 частицы $MoSi_2$ представлены как крупными зернами неправильной формы, так и дисперсными выделениями, которые также очень похожи на эвтектику. Оксидные включения $ZrSiO_4$ и Mg-Si-O во всех образцах распределены по границам силицидных зерен.

Значения остаточной пористости для большинства исследуемых образцов находятся в интервале 2,5-5,5 % (табл. 3.4). Исключение составили образцы составов 1, 3, 10, 14 и 11, для которых остаточная пористость характеризуется значениями 6-9 и 0,7 % соответственно.

Результаты исследований представлены в работах [132-135].

3.4. Высокотемпературное окисление консолидированной керамики на воздухе

3.4.1. Кинетика и механизм окисления керамики в системе Si-Zr-Mo-B при 1400°C

Кинетические кривые окисления компактов при 1400°C представлены на рис. 3.4 в виде зависимостей удельного привеса (изменение массы на единицу площади поверхности) образцов q от времени испытаний t . Здесь маркерами показаны экспериментальные данные, а сплошными кривыми – результаты их аппроксимации с использованием степенной зависимости [136]:

$$q^n = k \cdot t, \quad (3.6)$$

где k – константа процесса окисления; n – показатель степенного закона.

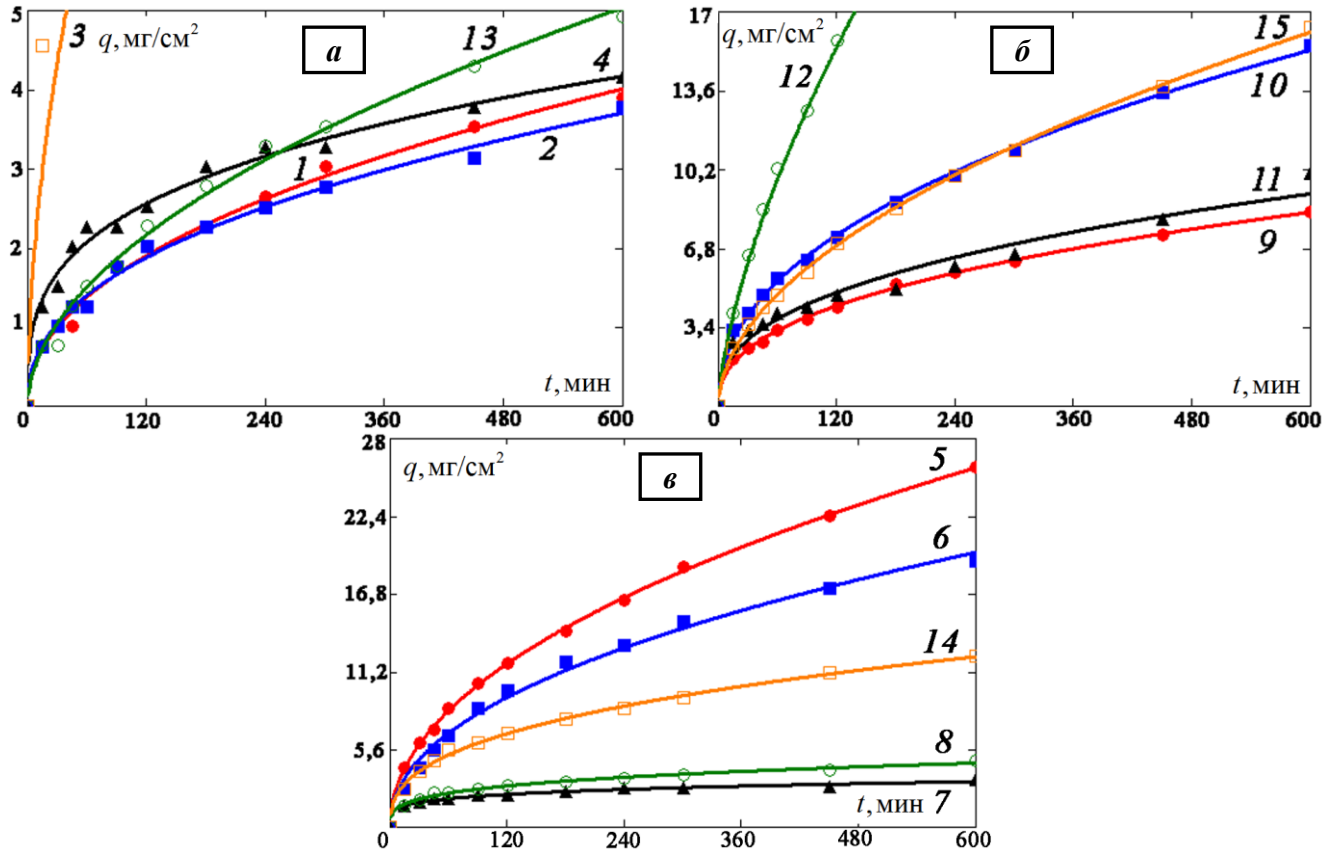


Рис. 3.4. Кинетические кривые окисления ГП-образцов при 1400°C:

a – составы 1, 2, 3, 4, 13 (низкая доля ZrB_2), *б* – составы 9, 10, 11, 12, 15 (средняя доля ZrB_2),
в – составы 5, 6, 7, 8, 14 (высокая доля ZrB_2)

В общем случае параметр k зависит от коэффициентов встречной диффузии реагентов (анионов и катионов) через растущий оксидный слой, градиентов их концентраций по толщине, плотности оксидов и массовой доли элементов, входящих в их состав. Показатель степени n отражает совокупное влияние на кинетику окисления таких факторов, как: (i) снижение скорости диффузии реагентов через оксидный слой в результате увеличения его толщины (диффузионная трактовка механизма окисления, $n=2$); (ii) увеличение скорости окислительно-восстановительных реакций по причине частичного нарушения сплошности пленки из-за возникновения в ней значительных напряжений (диффузионно-кинетический механизм окисления, $1 < n < 2$); (iii) замедление роста оксидного слоя в результате структурно-фазовых изменений в пленке, дополнительного торможения диффузии реагентов из-за действия напряжений сжатия и пр. (осложненное вторичными факторами окисление, $n > 2$). Очевидно, что при описании кинетики окисления степень влияния рассматриваемых параметров (k, n) на ход процесса оказывается различной во времени. Константа k имеет определяющее значение на начальном этапе окисления ($t \rightarrow 0$), когда происходит формирование сплошных газоплотных оксидных пленок.

При прочих равных условиях с увеличением k защитная способность пленок снижается. Напротив, показатель степени n оказывается более существенным при увеличении продолжительности окисления ($t \rightarrow \infty$), когда процессы лимитируются скоростью диффузионного массопереноса кислорода через оксидный слой ко внутреннему окисленному объему материала. Кинетика окисления пленок с более высокой жаростойкостью описывается степенным законом с более высоким значением n .

Полученные при аппроксимации экспериментальных данных значения параметров k , n и коэффициента корреляции Пирсона r для каждого состава представлены в табл. 3.5. Там же приведены опытные данные удельных привесов образцов q_{Σ} после 10 ч изотермической выдержки при 1400°C. Видно, что кинетика окисления компактов достоверно описывается ($r = 0,985-1$) степенным законом главным образом с показателем $1,9 < n < 2,7$, что свидетельствует о структурных процессах в формирующихся оксидных пленках, приводящих к более серьезному торможению диффузии реагентов, чем это определяется только увеличением их толщин. Минимальный итоговый удельный привес q_{Σ} наблюдается у компактов состава 7, о чем дополнительно свидетельствует максимальное значение показателя n .

Табл. 3.5. Характеристики кинетики окисления компактов при 1400°C

№ состава	q_{Σ} , мг/см ²	k	n	r	$t_{1/2}$, мин	$v_{\text{ср}}$, мг/(см ² ·мин)	
						этап I	этап II
1	3,906	0,033	2,158	0,997	134,4	0,015	$4,305 \cdot 10^{-3}$
2	3,770	0,037	2,372	0,997	115,9	0,016	$3,826 \cdot 10^{-3}$
3	22,743	0,542	1,893	0,992	161,5	0,066	0,024
4	4,154	0,185	3,3	0,995	60,9	0,034	$3,867 \cdot 10^{-3}$
5	25,942	1,281	2,042	1	145,7	0,089	0,029
6	19,199	1,012	2,146	0,997	135,5	0,073	0,021
7	3,435	0,583	4,928	0,995	19,7	0,083	$2,828 \cdot 10^{-3}$
8	4,775	0,445	3,649	0,996	47,8	0,048	$4,186 \cdot 10^{-3}$
9	8,393	0,3	2,445	0,999	110,2	0,038	$8,533 \cdot 10^{-3}$
10	15,547	0,673	2,197	0,999	130,8	0,059	0,016
11	10,051	0,505	2,58	0,985	100,3	0,046	$9,158 \cdot 10^{-3}$
12	45,228	0,53	1,515	1	209,9	0,107	0,057
13	4,930	0,036	1,908	0,997	159,8	0,016	$5,721 \cdot 10^{-3}$
14	12,350	1,391	2,682	0,999	93,5	0,066	0,012
15	16,307	0,336	1,908	1	159,8	0,050	0,018

На рис. 3.5а на одном графике объединены кинетические кривые окисления составов 2, 7 и 9, продемонстрировавших наивысшую жаростойкость при 1400°C в каждой из групп композиций с различным содержанием фазы ZrB₂. На рис. 3.5б показано изменение во времени скоростей окисления образцов этих составов. Видно, что в начальный момент окисления скорости максимальны, однако из-за быстрого формирования жаростойких пленок их значения стреми-

тельно снижаются (этап I). В последующем скорости окисления продолжают монотонно уменьшаться (этап II) из-за непрерывного торможения диффузии реагентов через растущий оксидный слой и их значения практически выходят на плато. Граница между отмеченными этапами окисления достаточно условна и не имеет однозначного определения. В качестве граничного критерия, разделяющего указанные этапы, нами, по аналогии с периодом полураспада квантовомеханических систем, было выбрано время $t_{1/2}$, за которое уровень удельного привеса образцов составит $1/2$ от их общего привеса q_{Σ} за все время окисления. Вычисленные значения указанных времен для каждого состава приведены в табл. 3.5 и для наглядности отмечены маркерами на рис. 3.5б на примере составов 2, 7, 9. Также в табл. 3.5 представлены расчетные значения средних скоростей окисления v_{cp} всех составов на каждом из обозначенных этапов.

Анализ полученных результатов далее будем проводить на примере составов 2, 7 и 9, показавших наилучшую жаростойкость при 1400°C. Из табл. 3.5 видно, что на этапе I показатели v_{cp} для всех трех составов на порядок выше, чем на этапе II, ввиду интенсивного образования оксидных слоев. При этом средняя скорость окисления образцов состава 7 в несколько раз выше, чем для других составов, что приводит к существенному снижению времени $t_{1/2}$ формирования на его поверхности газоплотной оксидной пленки, значительно замедляющей окисление на этапе II. Минимальной скоростью v_{cp} на начальном этапе окисления обладает состав 2, что является причиной максимального сдвига его времени $t_{1/2}$ вправо.

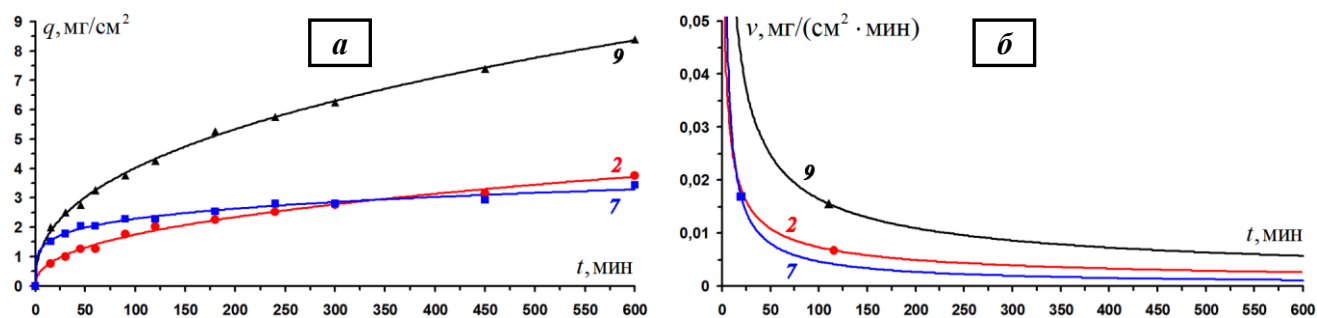


Рис. 3.5. Кинетические кривые окисления компактов составов 2, 7, 9 при 1400°C (а) и соответствующие им скорости окисления (б)

Осмотр внешнего вида образцов составов 2, 7 и 9 после окисления показывает, что серая поверхность-исходных компактов становится светло-серой в результате появления дисперсных включений белого цвета. Изменений в геометрической форме образцов, наличие макродефектов визуально не выявлено.

Типичные результаты структурных исследований поперечных шлифов образцов с применением СЭМ и ЭДС после их 10-ти часового окисления при 1400°C представлены на рис. 3.6 в виде изображений микроструктур во вторичных электронах и соответствующих им рентге-

новских карт распределения элементов. Здесь сверху вниз: фенольная смола (для удержания краев образцов при пробоподготовке); оксидная пленка, образованная на поверхности исследуемых образцов в процессе окисления; внутренняя часть образцов. Разные увеличения на микроструктурах использованы нами целенаправленно для более наглядного представления формируемых оксидных слоев, значительно отличающихся для составов 2, 7 и 9 по толщине.

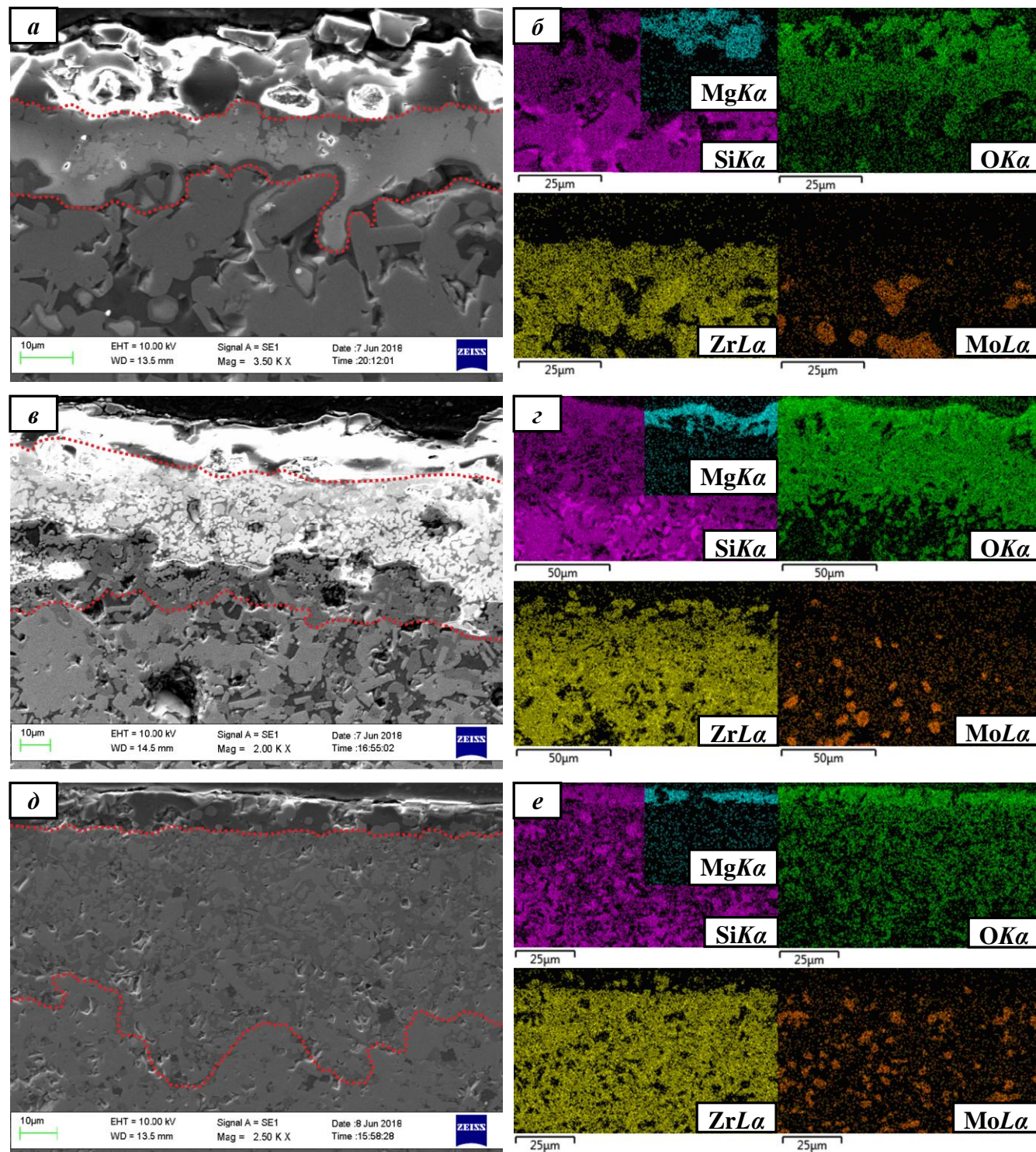


Рис. 3.6. Микроструктура (*a, b, d*) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении (*б, z, e*) в образцах после изотермического окисления при 1400°C, 10 ч: *a, б* – состав 2; *в, z* – состав 9; *д, e* – состав 7

Общим для образцов всех составов является образование в процессе их окисления двухслойной оксидной пленки, представленной (i) поверхностным слоем на основе SiO_2 , MgSiO_3 и Mg_2SiO_4 , и, подслоем (ii) на основе ZrSiO_4 и ZrO_2 . Установлено, что магний, первоначально равномерно распределенный в объеме исходных компактов, в процессе окисления концентрируется в поверхностном слое (i) в виде MgSiO_3 . Формирование на поверхности образцов сплошной стекловидной пленки (i) с присутствием отдельных дисперсных частиц ZrSiO_4 указывает на миграцию значительной части силиката магния и SiO_2 из подслоя. Отсутствие на поверхности в составе продуктов окисления оксида бора или боратов свидетельствует о том, что окисляются преимущественно фазы, не содержащие бор, т.е. ZrSi_2 и MoSi_2 .

Состав, толщина и морфология продуктов окисления для компактов составов 2, 7 и 9 значительно отличаются (особенно в приповерхностной зоне). Сводные данные по толщинам формируемых оксидных слоев представлены в табл. 3.6.

Табл. 3.6. Толщины оксидных слоев после окисления компактов при 1400°C , 10 ч

№ состава	Толщина оксидного слоя, мкм		
	поверхностный / насыщенный Mg	подповерхностный	h_Σ
2	12-17 / 6-9	14-18	30-35
7	8-12 / 5-7	45-50	55-60
9	8-11 / 8-11	40-45	50-55

Поверхностный стекловидный слой на образцах состава 2 имеет суммарную толщину 12-17 мкм, из которых наружные 6-9 мкм представлены зоной, близкой по своему элементному составу к метасиликату магния MgSiO_3 . Подслой имеет компактное строение и преимущественно состоит из плотно прилегающих друг к другу мелкодисперсных частиц ZrSiO_4 (рис. 3.6а,б). Его толщина составляет 14-18 мкм, что в 2,5-3,5 раза тоньше, чем толщина аналогичного слоя на образцах составов 7 и 9. Поверхностный слой на составе 9 отличается насыщением магнием на всю его толщину, которая составляет 8-11 мкм. Нижележащий слой толщиной 40-45 мкм имеет гетерогенное строение и представлен главным образом отдельно расположенными дисперсными частицами ZrSiO_4 в оболочке из SiO_2 (рис. 3.6в,г). Также в этом слое обнаружено небольшое количество частиц, элементный состав которых соответствует фазам ZrO_2 и MoSi_2 . Наличие частиц MoSi_2 вместе с отсутствием Mo_5Si_3 косвенно указывает на преимущественное окисление исходной матричной фазы ZrSi_2 . Вероятно, образующийся SiO_2 обволакивает исходные частицы MoSi_2 и предотвращает их от дальнейшего окисления. Внешний стекловидный слой на образцах состава 7 имеет толщину 8-12 мкм, при этом глубина насыщения магнием составляет 5-7 мкм. Подслой, так же как и в составе 9, имеет гетерогенное строение, но представлен матрицей из ZrSiO_4 , в которой распределено значительное количество дисперсных исход-

ных частиц ZrB_2 и $MoSi_2$ (рис. 3.6д,е). Вместе с тем, отсутствие в рассматриваемом оксидном слое $ZrSi_2$, подтверждает преимущественное окисление данной фазы. Состав и морфология фаз, находящихся под окисленным слоем, соответствует таковым в исходных компактах, за исключением ощутимого сокращения количества темных включений Mg-Si-O в результате поверхностной сегрегации магния.

Не смотря на то, что кинетика окисления состава 7 характеризуется наилучшими показателями q_{Σ} , n и v_{cp} на этапе II, что косвенно указывает на его наивысшую жаростойкость из рассмотренных составов, он также имеет максимальную суммарную толщину окисленного слоя h_{Σ} (табл. 3.6). Последнее, вероятно, вызвано тем, что по сравнению с остальными компактами в составе 7 содержится наименьшее суммарное количество кремнийсодержащих фаз ($ZrSi_2$, $MoSi_2$, $ZrSiO_4$, Si) (табл. 3.3), способных при окислении к формированию эффективной стекловидной защитной пленки на основе SiO_2 или силикатного стекла. Поэтому состав 7 наиболее интенсивно окисляется в начальные моменты времени, о чем дополнительно свидетельствуют наивысшие значения параметров k и v_{cp} на этапе I (табл. 3.5). Так же, как в образцах составов 2, 9, преимущественно окисляется матричная составляющая, представленная фазой $ZrSi_2$. Однако SiO_2 переносится из глубины, и сплошная стекловидная пленка формируется относительно медленно. При достижении ею достаточной толщины (в пределах нескольких мкм) обеспечивается эффективный барьер для диффузии кислорода, что и приводит к снижению интенсивности дальнейшего окисления. Пример данного состава говорит о том, что при оценке жаростойкости, помимо основных параметров кинетики окисления q_{Σ} , k и n необходимо учитывать толщину образующегося за заданное время оксидного слоя h_{Σ} , являющуюся мерой процесса окисления.

Для выявления кристаллических фаз на поверхности образцов после 10-ти часового изотермического окисления при $1400^{\circ}C$ выполняли послойную съемку дифрактограмм. Дифрактограммы снимали непосредственно с поверхности образцов, затем после дополнительной механической шлифовки на глубину $\sim 20-30$ мкм. Это позволило идентифицировать основные кристаллические фазы в поверхностном слое (i) и в подслое (ii), выделенных по результатам СЭМ и ЭДС. Результаты послойного РФА, приведенные в табл. 3.7 и на рис. 3.7, хорошо коррелируют с представленными выше данными СЭМ.

Основными фазами в составе поверхностных слоев образцов являются $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 и SiO_2 . Причем доля, приходящаяся на суммарное количество магнийсодержащих фаз в каждом образце, хорошо соотносится с ранее установленными толщинами слоев, насыщенных магнием (табл. 3.6). Поскольку толщина поверхностного слоя для всех образцов меньше глубины проникновения рентгеновского излучения, которая по нашим оценкам составляет 15-20 мкм, ре-

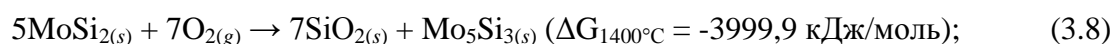
зультаты РФА с поверхности образцов также содержат сведения и о фазовом составе верхней части их оксидного подслоя. Об этом свидетельствует зафиксированная во всех образцах фаза $ZrSiO_4$. Наличие в верхней части оксидной зоны состава 7 исходных фаз $MoSi_2$ и ZrB_2 подтверждает факт неполного окисления в его подслое, о чем сообщалось ранее. Идентифицированную фазу $m-ZrO_2$ в составе оксидной пленки на образце 7, вероятно, следует относить как к продукту окисления, так и к исходной фазе неокисленного компакта.

Табл. 3.7. Фазовый состав слоев на поверхности компактов после окисления при 1400°C, 10 ч

№ состава	Содержание фаз, мас. %								h, мкм
	MgSiO ₃ (Pbcn)	Mg ₂ SiO ₄ (Pbnm)	SiO ₂ (P41212)	ZrSiO ₄ (I41/amd)	m-ZrO ₂ (P21/c)	ZrSi ₂ (Cmcm)	MoSi ₂ (I4/mmm)	ZrB ₂ (P6/mmm)	
РФА с поверхности образцов									
2	49	10	1	40	–	–	–	–	–
7	31	–	7	39	11	–	5	7	–
9	64	4	–	32	–	–	–	–	–
РФА после сошлифовки поверхностного слоя на глубину h									
2	–	–	–	72	8	5	11	4	20-25
7	–	–	–	42	14	–	14	30	20-25
9	–	–	–	75	21	–	2	2	30-35

Согласно рентгенографическим данным, полученным после сошлифовки поверхностного оксидного слоя на глубину 20 мкм и более (табл. 3.7, рис. 3.7), нижележащие оксидные слои образцов представлены фазами $ZrSiO_4$ и $m-ZrO_2$. При этом не следует исключать присутствия в составе продуктов окисления рентгено-аморфного кремнезема, что невозможно зарегистрировать методом РФА. Наличие в подслое состава 7 значительного количества исходных фаз $MoSi_2$ и ZrB_2 при отсутствии $ZrSi_2$ указывает на преимущественное окисление по матричной фазе $ZrSi_2$. Присутствие неокисленных фаз в компактах составов 2 и 9 с учетом глубины сошлифовки (табл. 3.7), толщины их оксидного подслоя (табл. 3.6) и глубины проникновения рентгеновского излучения позволяет отнести их к внутренней части образцов, не подвергшейся окислению.

Анализ полученных результатов позволяет предложить следующий механизм окисления керамики на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 . При температуре 1400°C происходит пассивация поверхности, препятствующая развитию активного окисления вглубь компактов. Процессы окисления компонентов описываются реакциями:



и сопровождаются взаимодействием продуктов окисления:

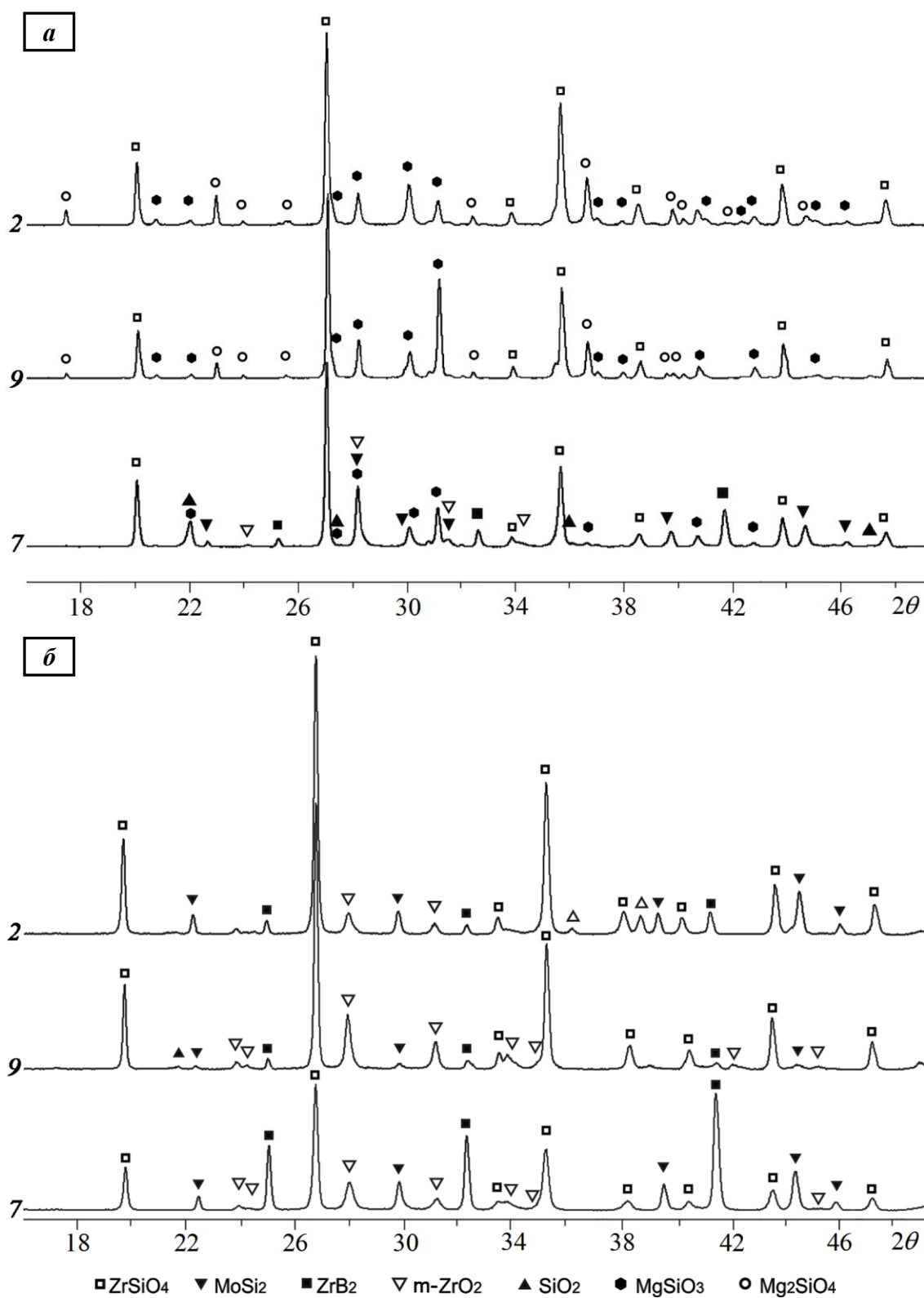
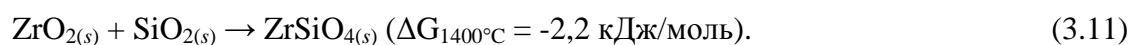
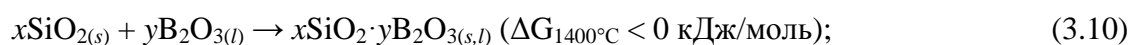


Рис. 3.7. Дифрактограммы окисленных образцов в течение 10 ч при 1400°C с поверхности (**а**) и после сошлифовки поверхностного слоя (**б**)

Очевидно, что в пересчете на 1 моль исходных веществ окисление $ZrSi_2$ по реакции (3.7) более термодинамически выгодно, чем окисление $MoSi_2$ и ZrB_2 согласно реакциям (3.8) и (3.9). Наши исследования показали, что с кинетической точки зрения окисление $ZrSi_2$ в гетерофазных материалах на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 происходит существенно быстрее, чем $MoSi_2$ и ZrB_2 , о чем свидетельствует преимущественное окисление образцов по матричной фазе $ZrSi_2$. Одна из возможных причин – селективное окисление циркония в $ZrSi_2$, приводящее к образованию гетерогенной пленки, содержащей помимо аморфного диоксида кремния SiO_2 значительное количество кристаллического диоксида циркония ZrO_2 с высокой ионной проводимостью кислорода. Проницаемость ZrO_2 по кислороду способствует относительно быстрому распространению окисления вглубь, особенно на начальной стадии, вплоть до момента формирования сплошного стекловидного слоя, обеспечивающего эффективный барьер для диффузии кислорода. Напротив, селективное окисление кремния в $MoSi_2$ приводит к образованию жаростойкой SiO_2 -пленки, обволакивающей зерна $MoSi_2$ и защищающей их от дальнейшего окисления. Частицы ZrB_2 также подвержены окислению в основном на начальной стадии – до образования капсулирующей их стеклофазы.

Взаимодействие первичных продуктов окисления между собой, лимитируемое скоростью диффузионного массопереноса реагентов в сложной гетерогенной системе, приводит к образованию: (i) боросиликатной стеклофазы с единой анионной матрицей по реакции (3.10); (ii) новой кристаллической фазы $ZrSiO_4$ по реакции (3.11). В настоящей работе распределение бора в стекле не было количественно оценено из-за низкой чувствительности ЭДС к легким элементам, тем более, с малым содержанием (в реакции (3.10) $y \ll x$). Формирование циркона $ZrSiO_4$ – твердофазная реакция. Как сообщается в [129, 137], при его образовании имеет место междуузельная диффузия катионов кремния Si^{4+} из аморфного SiO_2 и их растворение в кристаллическом $t-ZrO_2$ до достижения предела растворимости. Полученный продукт состоит из кристаллов $t-ZrO_2$, окруженных оболочкой из $ZrSiO_4$, в матрице аморфного SiO_2 . Далее диффузия катионов Si^{4+} осуществляется уже через слой циркона. Следовательно, скорость роста кристаллической фазы $ZrSiO_4$ кинетически ограничена, хотя ее образование термодинамически предпочтительно. Необходимо отметить, что циркон имеет структуру типа шеелита, которая характеризуется высокой плотностью упаковки атомов в кристаллической решетке. Это приводит к снижению диффузии кислорода через $ZrSiO_4$ и повышает жаростойкость материалов, в структуре которых данная фаза присутствует или образуется при эксплуатации.

В процессе окисления формируется двухслойная оксидная пленка, представленная (i) поверхностным слоем силикатного стекла с отдельно расположенными в нем частицами $ZrSiO_4$ и (ii) подслоем на основе $ZrSiO_4$ и ZrO_2 . Основной движущей силой для роста внешнего стекловидного слоя является транспорт к поверхности вязко-текучего SiO_2 , образуемого главным

образом по реакции (3.7), за счет объемного расширения в результате окисления $ZrSi_2$. Исходя из предположения, что продукты окисления имеют теоретическую плотность, 1 единица объема $ZrSi_2$ дает 0,67 единицы объема $t-ZrO_2$ и 1,5 единицы объема SiO_2 . Увеличение объема при окислении по сравнению с исходной фазой $ZrSi_2$ составляет 117 %. Образование боросиликатного стекла согласно реакции (3.10) снижает температуру стеклования по сравнению с кремнеземом, улучшает вязко-текучие свойства и облегчает транспорт стеклофазы к поверхности. Другие возможные движущие силы апвеллинга SiO_2 , такие как градиент температуры и градиент химического потенциала, по нашему мнению, маловероятны: окисление при $1400^\circ C$ проводили в изотермических условиях, а концентрация SiO_2 во внутренней части оксидной зоны ниже, чем во внешней.

Одновременно с формированием сплошного внешнего оксидного слоя происходит сегрегация в наружной его части магния, первоначально равномерно распределенного в объеме исходных компактов, по-видимому, за счет высокой скорости диффузии в структурных составляющих, которые при $1400^\circ C$ пребывают в вязко-пластичном состоянии. Сегрегация магния связана, с одной стороны, с его поверхностной активностью по отношению к кремнию и цирконии, характеризуемой более низким значением поверхностного натяжения. С другой стороны, магний обладает более высокой реакционной активностью при взаимодействии с кислородом, чем цирконий, кремний и бор, о чем свидетельствуют сравнительные данные разностей значений относительных электроотрицательностей по Л.К. Полингу между кислородом и указанными элементами. По нашему мнению, образование наружного слоя из стекла с высоким содержанием метасиликата магния $MgSiO_3$ способствует снижению температуры стеклования и вязкости (в сравнении с кремнеземом), увеличивает смачивающие свойства пленки, что в целом обуславливает улучшение способности стеклофазы к самозалечиванию дефектов.

Формирование внешнего стекловидного слоя создает эффективный барьер для диффузии кислорода и приводит к пассивации процессов окисления, кинетика которых описывается степенной ($n > 2$) закономерностью роста удельной массы образцов q . Показатель степени $n > 2$ свидетельствует о структурных процессах в оксидных пленках, обеспечивающих более высокое торможение диффузии реагентов, чем это определялось бы только увеличением их толщин. К этим процессам, прежде всего, следует отнести образование двухслойной структуры оксидной зоны, состоящей из сплошной силикатной пленки, наружная часть которой насыщена магнием, и оксидного подслоя на основе циркона, имеющего, как у шеелитоподобных структур, высокую плотность упаковки ионов.

Выявленные различия в составе, толщине и морфологии формируемых оксидных пленок на образцах 2, 7, 9 и, соответственно, в кинетических закономерностях окисления компактов определяются количественным соотношением исходных фаз. Так, наличие в составе 2 значи-

тельной доли жаростойких фаз $ZrSiO_4$ и $MoSi_2$ по отношению к их долям в составах 7 и 9 (табл. 3.3), по всей вероятности, создает наиболее благоприятные условия для сопротивления окислению образцов состава 2 в начальные моменты времени. Это подтверждается минимальными значениями параметров кинетики процесса k , v_{cp} на этапе I (табл. 3.5). Быстрое снижение скорости их окисления (рис. 3.5б) вследствие ускоренного образования вязко-текучей стеклофазы и закрывания открытой пористости способствуют торможению процессов глубинного окисления и, как следствие, обеспечивают более высокую степень выработки неокисленных фаз в их подповерхностной зоне. Формирование в последней жаростойкого слоя из плотно прилегающих друг к другу частиц $ZrSiO_4$ вместе с наиболее полным апвеллингом SiO_2 наружу (рис. 3.6а,б) объясняют максимальную толщину поверхностного слоя и минимальную суммарную толщину окисленной зоны h_{Σ} в образцах состава 2 (табл. 3.6).

Увеличение доли тугоплавкой фазы ZrB_2 в составе 9 и особенно в составе 7 (в сравнении с составом 2) приводит к снижению степени полноты окисления в подслое, уменьшению степени его компактности (рис. 3.6) и к повышению суммарной толщины оксидной зоны h_{Σ} (табл. 3.6). Наивысшие значения кинетических параметров k и v_{cp} на этапе I для состава 7 свидетельствуют об интенсивном окислении в начальные моменты времени, что косвенно указывает на недостаточность кремнийсодержащих фаз, способных при взаимодействии с кислородом к формированию эффективной стекловидной защитной пленки. Вместе с тем, наименьшая степень выработки фаз ZrB_2 и $MoSi_2$ (табл. 3.7), оказавшихся закапсулированными в подслое продуктом окисления $ZrSiO_4$, объясняет минимальный удельный привес q_{Σ} компактов состава 7. Максимальный привес состава 9, вероятно, связан с более высокой степенью полноты окисления в его подслое по отношению к аналогичной зоне состава 7 из-за различий в их матричных составляющих (SiO_2 в составе 9 против $ZrSiO_4$ в составе 7).

Результаты исследований представлены в работах [133-135].

3.4.2. Кинетика и механизм окисления керамики в системе Si-Zr-Mo-B при 1650°C

Кинетические кривые окисления образцов всех составов при 1650°C изображены на рис. 3.8. Маркерами здесь показаны значения удельных привесов образцов, определенные из эксперимента, а сплошными кривыми – результаты их аппроксимации с использованием степенной зависимости (3.6). Рассчитанные характеристики кинетики процесса окисления компактов (k , n , $t_{1/2}$, v_{cp}) представлены в табл. 3.8 вместе с опытными данными по удельным привесам образцов q_{30} и q_{Σ} после 30 мин и 5 ч изотермической выдержки при 1650°C соответственно.

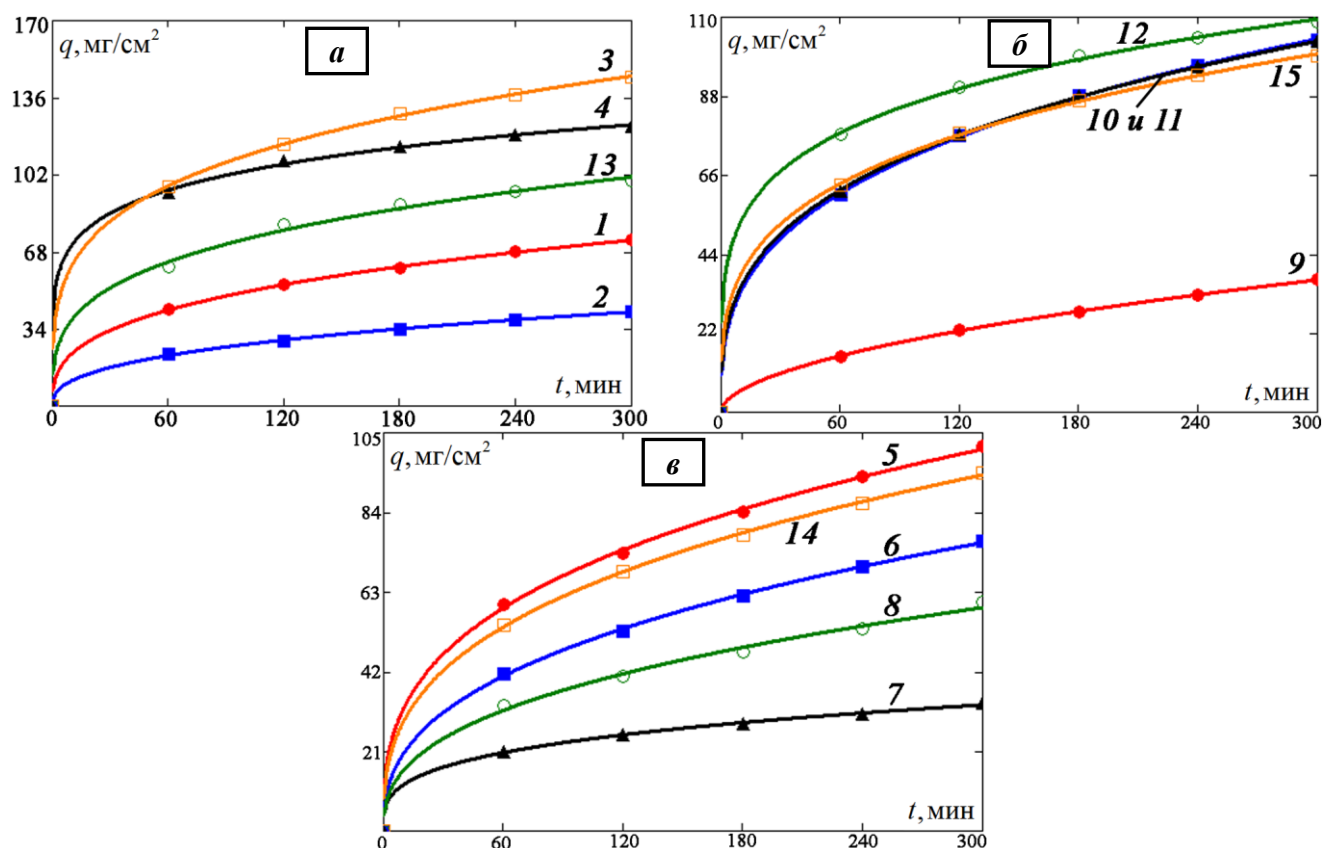


Рис. 3.8. Кинетические кривые окисления ГП-образцов при 1650°C:

a – составы 1, 2, 3, 4, 13 (низкая доля ZrB_2), *б* – составы 9, 10, 11, 12, 15 (средняя доля ZrB_2),
в – составы 5, 6, 7, 8, 14 (высокая доля ZrB_2)

Табл. 3.8. Характеристики кинетики окисления компактов при 1650°C
 после суммарной изотермической выдержки в течение 5 ч

№ состава	q_{30} , мг/см ²	q_{Σ} , мг/см ²	k	n	r	$t_{1/2}$, мин	v_{cp} , мг/(см ² ·мин)	
							этап I	этап II
1	42,937	73,342	978,629	2,933	1	39,3	0,931	0,140
2	19,234	41,798	49,525	2,579	1	50,2	0,413	0,083
3	84,502	145,234	$1,311 \cdot 10^6$	3,974	1	19,1	3,811	0,259
4	68,427	123,456	$1,792 \cdot 10^{10}$	6,080	1	4,4	13,993	0,210
5	46,726	101,424	$3,279 \cdot 10^3$	2,992	1	37,7	1,335	0,192
6	30,819	76,567	243,372	2,586	1	50,0	0,761	0,152
7	18,849	33,636	468,692	3,383	1	28,8	0,578	0,061
8	27,949	60,489	137,211	2,607	0,998	49,2	0,598	0,117
9	12,892	36,861	3,008	1,887	1	81,1	0,227	0,084
10	47,900	103,521	$3,997 \cdot 10^3$	3,014	1	37,1	1,399	0,198
11	46,345	103,115	$7,077 \cdot 10^3$	3,141	1	34,0	1,519	0,194
12	63,790	108,800	$1,315 \cdot 10^7$	4,705	1	11,5	4,761	0,190
13	54,718	99,444	$3,077 \cdot 10^4$	3,476	0,999	27,0	1,871	0,185
14	40,833	94,460	$1,668 \cdot 10^3$	2,890	1	40,5	1,159	0,181
15	55,037	99,371	$4,704 \cdot 10^4$	3,576	1	25,1	1,984	0,182

На рис. 3.9а на одном графике совмещены кинетические кривые окисления составов 2, 7 и 9, продемонстрировавших наивысшую жаростойкость как при 1400°С, так и при 1650°С в каждой из групп композиций с различным содержанием фазы ZrB₂. На рис. 3.9б показано изменение во времени скоростей окисления образцов этих составов. По аналогии с разделом 3.4.1 дальнейший анализ полученных результатов будем проводить на примере данных составов.

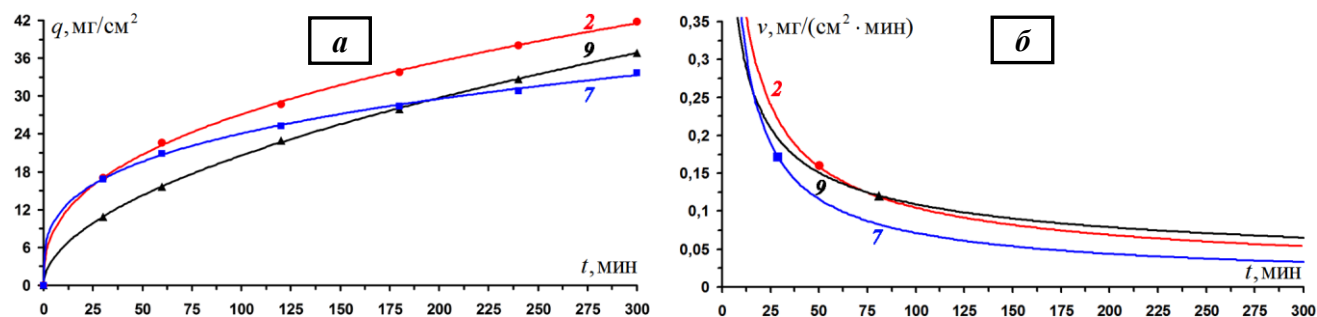


Рис. 3.9. Кинетические кривые окисления ГП-образцов составов 2, 7, 9 при 1650°С (а)

и соответствующие им скорости окисления (б)

Из табл. 3.8 видно, что кинетика окисления составов 2 и 7 достоверно описывается ($r=1$) степенным законом с показателем $n > 2$, а для состава 9 – практически параболической зависимостью ($n=1,887$). Минимальный итоговый удельный привес q_{Σ} , так же как и при 1400°С, наблюдается у компактов состава 7, о чем дополнительно свидетельствует максимальное значение показателя степени n . Средняя скорость окисления v_{cp} состава 7 на стадии формирования газоплотной оксидной пленки (этап I) в 1,4 и 2,5 раза выше, чем у составов 2 и 9 соответственно, что приводит к более раннему переходу состава 7 ($t_{1/2} = 28,8$ мин против 50,2 и 81,1 мин для составов 2 и 9) на стадию замедленного окисления (этап II). Минимальной скоростью v_{cp} на начальной стадии окисления обладает состав 9, что является причиной максимального сдвига его времени $t_{1/2}$ вправо. Для наглядности представления указанные значения времени $t_{1/2}$ отмечены маркерами на рис. 3.9б.

Следует отметить, что проведенные испытания на стойкость к окислению при 1650°С значительно жестче, чем испытания при 1400°С. Связно это с двумя существенными факторами. Во-первых, в отличие от окисления при 1400°С, когда образцы вводили и извлекали из «горячей» печи, загрузку и выгрузку образцов для испытаний при 1650°С производили при комнатной температуре, а их нагрев и охлаждение осуществляли вместе с печью (раздел 2.6). В этом случае при относительно низких температурах (~ 750-1250°С) неизбежно реализуется неблагоприятный режим окисления. В этом режиме температура не достаточна для формирования сплошного защитного стеклообразного слоя на стадии нагрева на первом цикле испытаний или его перехода в вязко-пластичное состояние при последующем термоциклировании. При термо-

циклировании в оксидном слое на стадии охлаждения в результате релаксации растягивающих напряжений, возникающих из-за разницы в коэффициентах температурного линейного расширения и формирующихся на их поверхности оксидных слоев, образуются поры и микротрещины [138], через которые кислород активно проникает внутрь образцов. Это приводит к дополнительному глубинному окислению образцов на низкотемпературных стадиях испытаний, суммарная продолжительность которых составила ~ 5 ч, т.е. столько же, сколько и суммарная высокотемпературная изотермическая выдержка. Поэтому полученные кинетические закономерности интегрально отражают стойкость образцов к окислению в диапазоне температур 20–1650°C, в том числе, учитывают их поведение в условиях, когда защитные свойства плотных стекловидных пленок на поверхности не могут быть реализованы в полной мере. Во-вторых, окисление при 1650°C осуществляется при наличии в структуре образцов значительного количества жидкой фазы, образующейся по перитектической реакции при 1620°C (см. раздел 3.4.4), обеспечивающей, как известно [6, 127], более быстрый перенос кислорода, что дополнительно ускоряет процесс окисления.

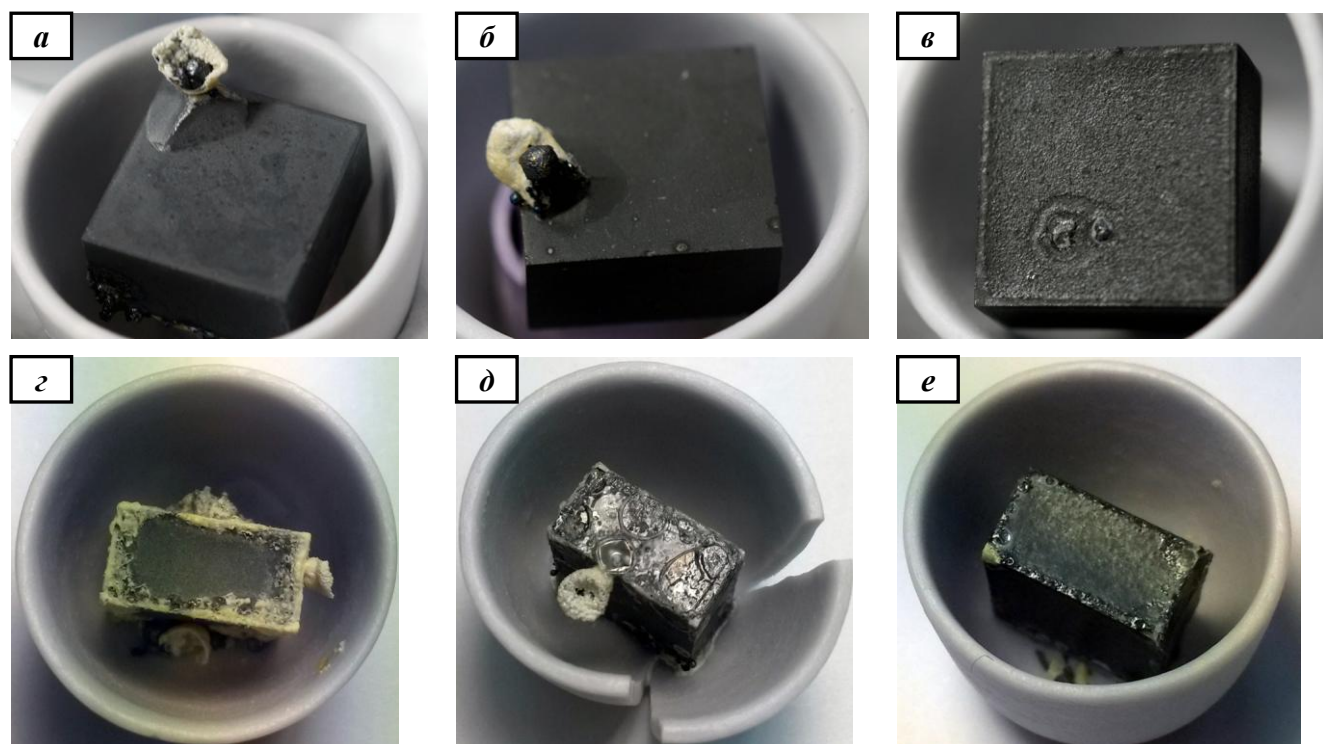


Рис. 3.10. Внешний вид ГП-образцов составов 2 (*a, z*), 9 (*б, д*), 7 (*в, е*) после изотермического окисления при 1650°C в течение 30 мин (*a, б, в*) и 5 ч (*z, д, е*)

Внешний вид образцов после первого термоцикла испытаний с 30-ти минутной выдержкой при 1650°C и после заключительного термоцикла с суммарной изотермической выдержкой при той же температуре в течение 5 ч показан на рис. 3.10. Все образцы имели остеклованную поверхность (составы 2 и 9 в большей степени, чем состав 7). На протяжении всего цикла испы-

таний образцы состава 7 сохранили свою целостность и сплошность, а вот на образцах составов 2 и 9 уже после первого термоцикла образовались вздутия, свищи и выпотевающие изнутри капли с характерным металлическим блеском. Причем количество отмеченных образований возрастало по мере увеличения числа термоциклов. Их появление и развитие свидетельствуют о значительном внутреннем давлении, оказываемом жидкой фазой на наружный оксидный слой образцов, приводящем к нарушению его целостности.

Типичные результаты структурных исследований поперечных шлифов образцов с применением РЭМ и ЭДС после их 30-ти минутного и 5-ти часового изотермического окисления при 1650°C представлены на рис. 3.11 и 3.12, соответственно, в виде изображений микроструктур во вторичных электронах, отдельных рентгеновских карт распределения элементов и многослойных комбинированных изображений, созданных на основе совмещения электронных снимков и рентгеновских карт. Так же, как и на рис. 3.6, разные увеличения на изображениях использованы для наглядности представления оксидных зон, отличающихся для исследуемых образцов по толщине, составу и морфологии. Формируемые оксидные пленки имеют сложное гетерогенное строение и многослойную структуру. Сводные данные по толщинам образуемых слоев представлены в табл. 3.9.

Плотные стекловидные оксидные пленки, формируемые на поверхности образцов после 30 мин окисления при 1650°C, являются двухслойными. Наружный слой представлен стеклофазой, по своему элементному составу близкой к метасиликату магния $MgSiO_3$, с распределенными в ней редко расположенными зернами циркона $ZrSiO_4$ со средним линейным размером ~ 3-4 мкм. Под ним располагается слой кремнезема (SiO_2). Общая толщина поверхностного стекловидного слоя находится в пределах 5-7 мкм для составов 2, 9 и 12-17 мкм для состава 7 (табл. 3.9). При этом глубина насыщения магнием с их наружной стороны составляет 3-5 и 9-12 мкм соответственно.

Подслоя для составов 2, 7, 9 также имеет гетерогенное строение и представлен матрицей преимущественно из оксида циркония ZrO_2 , в которой распределены зерна ZrB_2 и $MoSi_2$. Размер зерен $MoSi_2$ постепенно увеличивается по мере продвижения вглубь слоя от 3-5 мкм на его поверхности до 15-20 мкм на границе раздела с внутренней частью образцов и далее (в толще основы) сохраняется в этих же пределах (рис. 3.11г). Вероятно, рост зерен $MoSi_2$ в процессе окисления стимулируется наличием жидкой фазы и ее конвекцией. Жидкая фаза присутствует как в составе оксидной зоны (силикатная стеклофаза низкой вязкости, транспортируемая к поверхности), так и в составе внутренней части образцов ($ZrSi_2$, Si). Размер зерен ZrB_2 в процессе окисления не изменяется. Также по результатам СЭМ и ЭДС в оксидном слое обнаружены отдельные включения циркона $ZrSiO_4$, прослойки (карманы) из SiO_2 и темные области Mg-Si-O. Последние области особенно характерны для образцов 7 и 9. Наименьшую толщину подслоя

имеет образец 9, наибольшую – образец 7 (табл. 3.9), что хорошо согласуется со значениями остаточной пористости исходных компактов (табл. 3.4) и параметрами кинетики их окисления k и v_{cp} на этапе I (табл. 3.8). При максимальной глубине степень окисления образца 7 является минимальной, что видно из распределения кислорода по толщине оксидной зоны (рис. 3.11г). Окисление происходит по матричной фазе $ZrSi_2$.

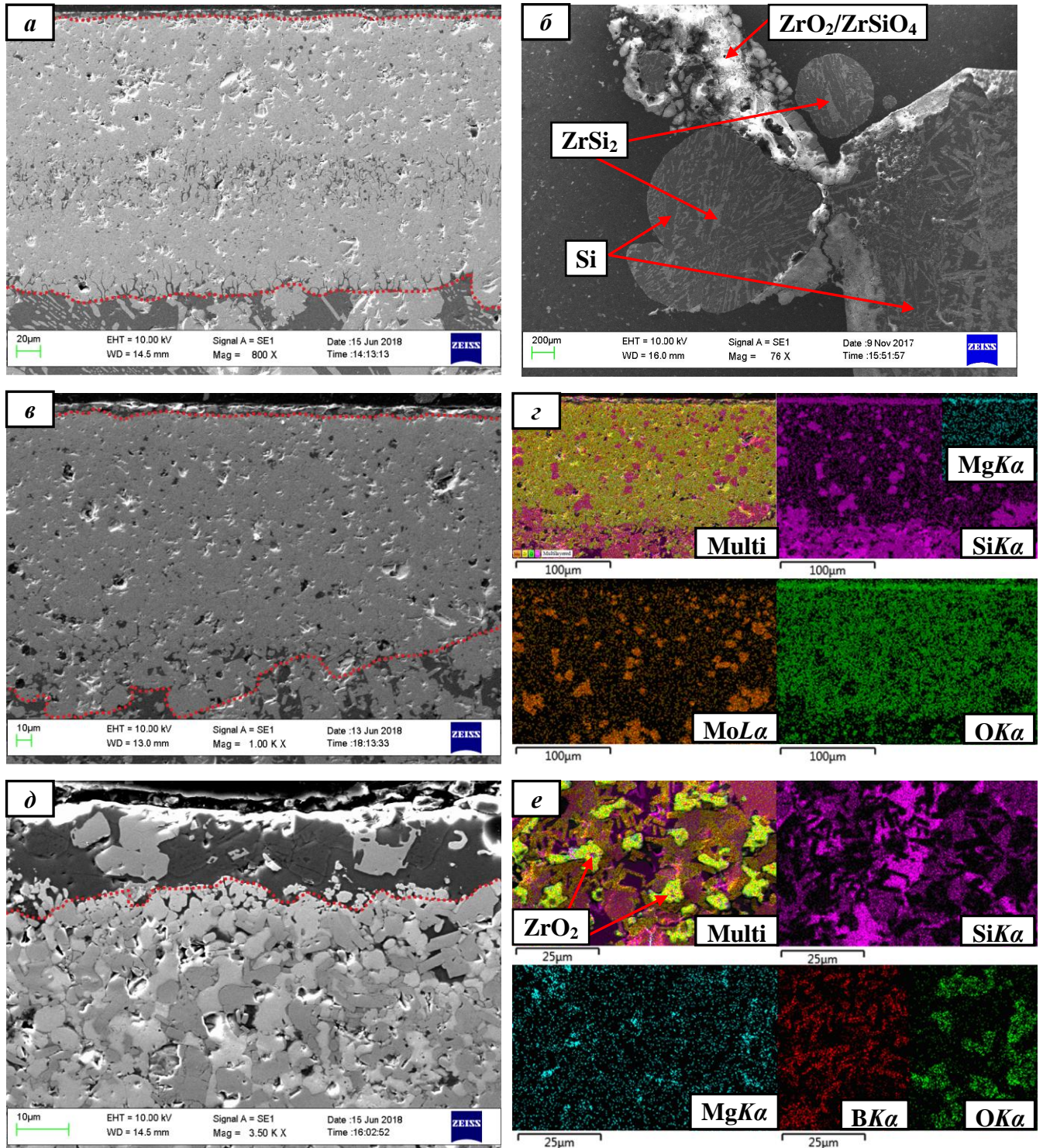


Рис. 3.11. Микроструктура (*a, б, в, д*) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении (*z, e*) в образцах после изотермического окисления при 1650°C , 30 мин: состав 2 – *a, б*; состав 9 – *в, z*; состав 7 – *д, e* (во внутренней части)

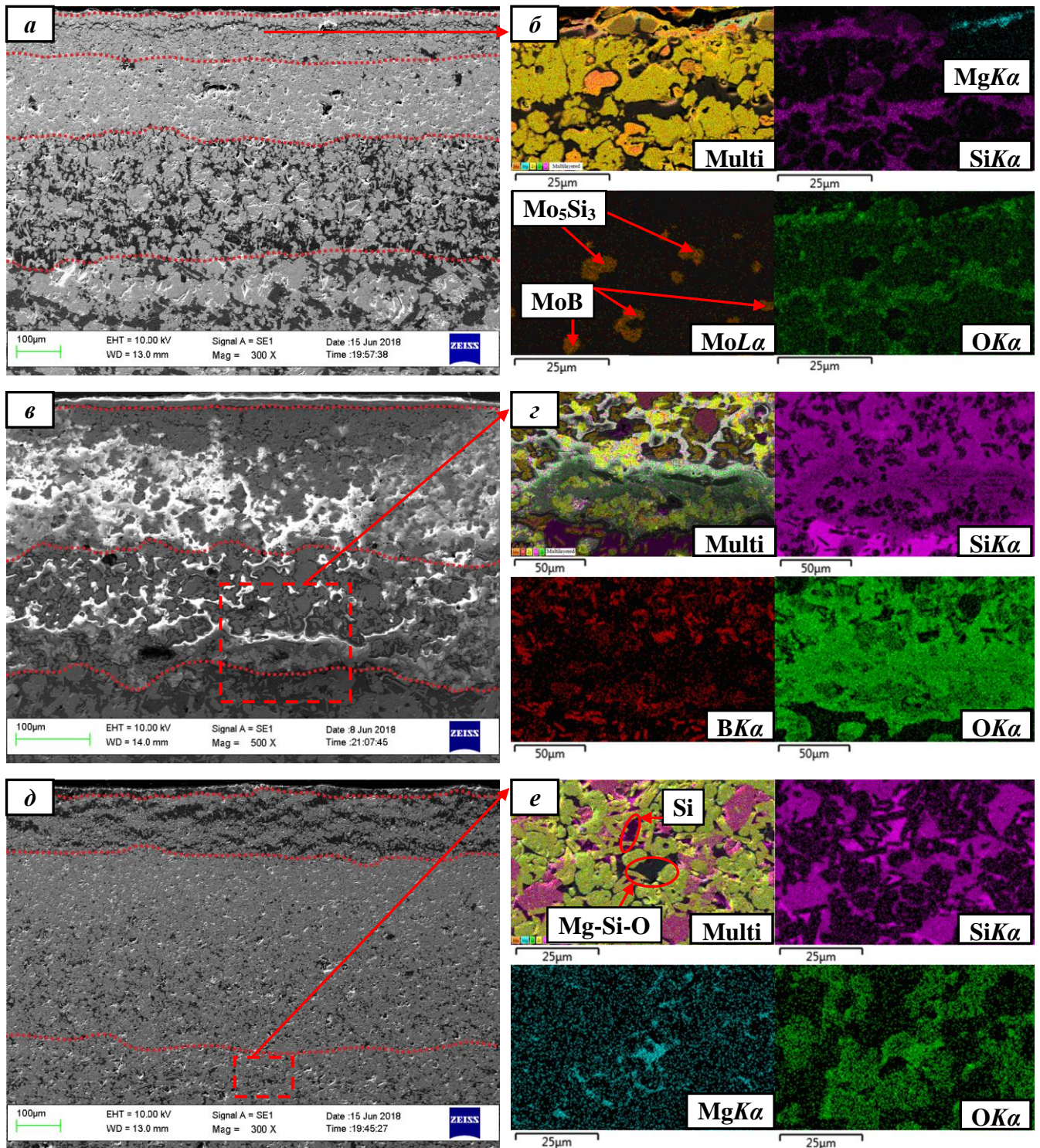


Рис. 3.12. Микроструктура (*a, в, д*) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении (*б, з, е*) в образцах после изотермического окисления при 1650°C, 5 ч: состав 1 – *a, б*; состав 2 – *в, з*; состав 3 – *д, е*

Во внутренней части окисленных при 1650°C образцов составов 2, 7, 9 наряду с исходными фазами $ZrSi_2$, ZrB_2 и $MoSi_2$ выявлено значительное количество элементарного Si, что видно из карт характеристического рентгеновского Si $K\alpha$ -излучения (рис. 3.11e). Другой отличительной особенностью структуры внутренней части этих образцов является появление замет-

ного количества частиц ZrO_2 округлой (глобулярной) формы со средним диаметром $\sim 6-8$ мкм (рис. 3.11e), фрагментарно окаймляющих $ZrSi_2$. Форма указывает на их образование через жидкую фазу. Фаза $ZrSi_2$ большей частью представлена крупными, вытянутыми кристаллами, ориентированными перпендикулярно к поверхности (рис. 3.11a,в). Рост кристаллов $ZrSi_2$ происходит по схеме дендритной ликвации в направлении максимального отвода тепла. В образцах состава 2 наряду с крупными кристаллами $ZrSi_2$ имеются также кристаллы в виде прослоек внутри кремниевой матрицы (рис. 3.11a), напоминающие структуру эвтектического типа. Зерна $ZrSiO_4$ во внутренней части образцов не обнаружены.

Табл. 3.9. Толщины формируемых оксидных слоев после изотермической выдержки компактов при 1650°C в течение 30 мин и 5 ч в условиях термоциклирования

№ состава	Толщина оксидного слоя после изотермической выдержки 30 мин, мкм			Толщина оксидного слоя после изотермической выдержки 5 ч, мкм				
	поверхностный / насыщенный Mg	подслой (на основе ZrO_2)	h_Σ	поверхностный / насыщенный Mg	подслой			h_Σ
					на основе SiO_2	на основе ZrO_2	на основе SiO_2	
2	5-7 / 3-5	220-230	225-240	4-6 / 4-6	90-100	160-170	260-270	515-535
7	12-17 / 9-12	320-340	335-355	15-20 / 15-20	130-140	390-410	—	550-570
9	5-7 / 3-5	155-170	160-180	18-20 / 4-6	—	170-180	150-160	340-360

Изучение вздутий, свищей и капель, образованных на поверхности составов 2 и 9 в процессе окисления, показало, что основная их часть представлена дисперсными выделениями фазы $ZrSi_2$ в кремниевой матрице. Свищи и капли покрыты снаружи рыхлой коркой, состоящей в основном из оксидов ZrO_2 и $ZrSiO_4$ (рис. 3.11б) и защищены от окисления тонким слоем кремнезема.

Для проведения РФА оксидную пленку со всех сторон равномерно стачивали алмазным кругом. Глубину необходимой обработки выбирали в соответствии с h_Σ (табл. 3.9) и контролировали с шагом 20 мкм. Материал оксидного слоя размещали ровным тонким слоем на монокристалле кварца. Внутренние части образцов также подвергали РФА. Таким образом, дифрактограммы содержали информацию о составе оксидной зоны и, отдельно, внутренней части каждого образца. Результаты приведены в табл. 3.10 и согласуются с данными СЭМ и ЭДС.

Основной кристаллической фазой в составе оксидных пленок образцов является $m\text{-}ZrO_2$. Циркон $ZrSiO_4$ также присутствует, но в меньшем количестве. Отсутствие фаз $MgSiO_3$ и SiO_2 , выявленных в образцах по результатам СЭМ и ЭДС, указывает на то, что в процессе окисления при 1650°C поверхностный слой формируется из расплава и застывает в виде рентгеноаморфного стекла. Наличие в оксидной зоне образцов фаз $MoSi_2$ и ZrB_2 является свидетельством неполного окисления. Фазы $ZrSi_2$ и Si в составах 2 и 9 следует относить к компонентам, которые выпотевают из глубинных слоев и образуют поверхностные вздутия.

Табл. 3.10. Фазовый состав внешней и внутренней зон после окисления при 1650°C, 30 мин

№ состава	Содержание фаз, мас. %					
	ZrSiO ₄ (I41/amd)	m-ZrO ₂ (P21/c)	ZrSi ₂ (Cmcm)	MoSi ₂ (I4/mmm)	ZrB ₂ (P6/mmm)	Si (Fd-3m)
РФА оксидной зоны						
2	5	49	9	22	12	3
7	8	37	–	14	41	–
9	3	37	11	13	31	5
РФА внутренней части образцов						
2	–	21	22	28	17	12
7	–	27	11	13	46	3
9	–	19	19	14	34	14

Внутренняя часть образцов содержит фазы ZrSi₂, MoSi₂ и ZrB₂, а также кремний и m-ZrO₂. Доли фаз MoSi₂ и ZrB₂ до и после окисления компактов хорошо соотносятся друг с другом, а количество ZrSi₂ уменьшилось в 2 раза (табл. 3.3 и 3.10). Фаза ZrSiO₄, присутствующая во всех исходных образцах, не выявлена. Отмеченные изменения в фазовом составе внутренней части образцов в процессе окисления свидетельствуют о высокотемпературном взаимодействии в системе ZrSi₂-ZrSiO₄, о котором речь пойдет ниже (разделы 3.4.3 и 3.4.4).

Оксидные пленки, формируемые на образцах после 5 ч изотермического окисления при 1650°C, являются сложными многофазными системами с многослойной структурой. Их состав, толщина и морфология значительно отличаются друг от друга (рис. 3.12, табл. 3.9).

Поверхностный слой толщиной 4-6 мкм на образцах состава 2 представлен стеклофазой на основе MgSiO₃ с редко расположенными в ней частицами циркона ZrSiO₄, средний линейный размер которых составляет ~ 3-4 мкм. Ниже находится слой толщиной 90-100 мкм, представленный отдельными зернами ZrO₂ в матрице SiO₂. Отличительной особенностью этого слоя является присутствие в верхней его части дисперсных частиц MoB и Mo₅Si₃ с линейным размером < 5 мкм (рис. 3.12б). В нижней части слоя имеется небольшое количество зерен MoSi₂ и ZrB₂. Далее следует плотный слой толщиной 160-170 мкм, состоящий из мелких зерен ZrO₂ с тонкими прослойками SiO₂. Также в этом слое присутствуют мелкие зерна ZrB₂ и крупные – MoSi₂. Ниже находится слой толщиной 260-270 мкм, представленный отдельно расположенными в матрице из SiO₂ зернами ZrO₂, окаймленными тонкими полосками циркона ZrSiO₄. Также в матрице распределены мелкие зерна ZrB₂ и крупные – MoSi₂. За этим слоем следует внутренняя часть образцов, представленная разветвленной областью элементарного кремния (рис. 3.12а), крупными кристаллами ZrSi₂ дендритной формы, крупными зернами MoSi₂, мелкими зернами ZrB₂ и ZrO₂. Размер частиц MoSi₂ монотонно увеличивается от 3-5 мкм в наружной части подслоя до 30-35 мкм в толще внутренней части компакта.

Поверхностный слой на образцах состава 9 имеет толщину 18-20 мкм, из которых наружные 4-6 мкм представлены метасиликатом магния $MgSiO_3$, а оставшаяся часть – кремнеземом SiO_2 с редко расположенными высокодисперсными частицами циркона $ZrSiO_4$ размером до 2 мкм. Ниже следует слой толщиной 170-180 мкм (рис. 3.12в), состоящий из отдельных частиц ZrO_2 , пространство между которыми заполнено SiO_2 . Плотность слоя возрастает по мере продвижения вглубь – зерна ZrO_2 плотнее прилегают друг к другу, области SiO_2 сменяются на единичные прослойки. Также, как и в составе 2, в верхней части рассматриваемого слоя обнаружены дисперсные включения MoB размером 5-6 мкм. Однако визуально их количество меньше, чем в образцах состава 2, что связано с меньшим содержанием фазы $MoSi_2$ в составе 9 (табл. 3.3). На протяжении всего слоя присутствуют зерна ZrB_2 , а в нижней его части – еще и $MoSi_2$. Далее расположен слой толщиной 150-160 мкм, состоящий из частиц ZrO_2 , ZrB_2 и агломератов $MoSi_2$, заключенных в матрице из SiO_2 . Ниже находится внутренняя часть образцов, представленная, как и в образцах состава 2, разветвленной областью кремния (рис. 3.12г), крупными кристаллами $ZrSi_2$ дендритной формы, агломератами из $MoSi_2$, дисперсными включениями ZrB_2 и ZrO_2 . Степень агломерации частиц $MoSi_2$ аналогична составу 2. Суммарная толщина оксидной зоны h_2 на составе 9 составляет 340-360 мкм и является минимальной для рассматриваемых составов (табл. 3.9).

Внешний слой оксидной пленки на образцах состава 7 толщиной 15-20 мкм содержит стекловидную фазу $MgSiO_3$ с крупными зернами $ZrSiO_4$ до 15-18 мкм и мелкими зернами ZrO_2 размером < 3 мкм. Ниже находится слой толщиной 130-140 мкм (рис. 3.12д), представленный отдельно расположенными частицами ZrO_2 в матрице из SiO_2 . Также в слое присутствует значительное количество зерен ZrB_2 и $MoSi_2$. Далее следует плотный слой толщиной 390-410 мкм, состоящий из зерен ZrO_2 , ZrB_2 и $MoSi_2$ с тонкими прослойками SiO_2 . Характерной особенностью слоя является содержание в нем высокой доли неокисленных компонентов, возрастающей по мере продвижения вглубь. За этим слоем следует внутренняя часть образцов, представленная отдельными замкнутыми областями элементарного кремния и темной фазы с магнием $Mg-Si-O$, зернами ZrB_2 , ZrO_2 , $ZrSi_2$ и $MoSi_2$ (рис. 3.12е). Причем здесь, в отличие от составов 2 и 9, количество и размер областей, содержащих восстановленный кремний, значительно меньше, что является причиной отсутствия поверхностных образований, связанных с выпотеванием компонентов. Фазовые выделения $ZrSi_2$, образующиеся в процессе затвердевания расплава, имеют практически равноосную форму. Размер агломератов $MoSi_2$ не превышает 15 мкм. По-видимому, рост кристаллов $ZrSi_2$ и $MoSi_2$ ограничен большим количеством расположенных рядом зерен ZrB_2 .

Следует отметить, что кинетика окисления образцов состава 7 при $1650^\circ C$ характеризуется наилучшими показателями q_2 , n и v_{cp} на этапе II (табл. 3.8), что косвенно указывает на

высокую жаростойкость. С другой стороны, глубина его окисления h_z имеет максимальное значение (табл. 3.9) при минимальной полноте, что следует трактовать как наибольшую предрасположенность состава 7 к газовой коррозии на низкотемпературных стадиях окисления.

Съемку рентгенограмм образцов после 5-ти часового окисления при 1650°C выполняли с поперечных сечений, для чего образцы разрезали по одной из двух осей симметрии их квадратных сторон. Особенностью является выявленная текстура фазы ZrB_2 в составе 9 и фазы $ZrSi_2$ в составе 7. Ориентированный рост крупных кристаллов этих фаз указывает на кристаллизацию из расплава. Качественно результаты РФА хорошо соотносятся с данными СЭМ и ЭДС. Количественный анализ не проводили из-за выявленных текстурных явлений.

Анализ полученных результатов позволяет предположить следующий механизм окисления керамики на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 при температуре 1650°C. Предполагается, что доминирующим химическим процессом является окисление $ZrSi_2$ по реакции (3.7). Причем плавление $ZrSi_2$ по перитектической реакции, начинающееся при температуре 1620°C, обуславливает появление жидкой фазы кремния. Жидкая фаза обеспечивает более быстрый массоперенос реагентов [6, 127], что дополнительно ускоряет процесс окисления. Также имеет место окисление фаз $MoSi_2$, ZrB_2 согласно реакциям (3.8), (3.9) и образование боросиликатного стекла по реакции (3.10). Рассчитанные значения изобарно-изотермического потенциала ΔG при 1650°C для реакций (3.7) – (3.10) составляют соответственно, кДж/моль: -1733,2; -3714,7; -2562,8; < 0 (конкретное значение зависит от соотношения коэффициентов x и y).

Образование фазы циркона по реакции (3.11) согласно термодинамическим расчетам возможно при нагреве вплоть до температуры $\sim 1539^\circ\text{C}$, при которой ΔG меняет свой знак с отрицательного на положительный. При повышении температуры реакция (3.11) идет в обратном направлении, т.е. наблюдается термическая диссоциация $ZrSiO_4$ на исходные оксидные составляющие – SiO_2 и ZrO_2 . По данным из разных источников реальная температура диссоциации $ZrSiO_4$ может изменяться в широких пределах (1476°C [139]; 1540°C [140]; 1670°C [105]; 1673 \pm 10°C [141]; 1700°C [142]) и зависит, в основном, от чистоты фазы. При наличии примесей температура диссоциации заметно снижается, а степень ее повышается [141-143]. Результаты выполненных нами структурно-фазовых исследований образцов на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 после окисления при термоциклировании в диапазоне температур 20-1650°C показали, что доля фазы $ZrSiO_4$ в структуре оксидных слоев невысока (табл. 3.10). В то же время, обнаруженные частицы находятся в окружении кремнезема SiO_2 (рис. 3.11д, 3.12б). По всей вероятности, наличие внешней оболочки из SiO_2 , обволакивающей фазу $ZrSiO_4$, смещает химическое равновесие реакции (3.11) в сторону образования конечного продукта, т.е. повышает температуру диссоциации $ZrSiO_4$.

Параллельно-последовательно с рассмотренными процессами окисления и диссоциации наблюдается формирование многослойной структуры гетерогенной оксидной пленки, представленной (i) поверхностным слоем силикатного стекла с отдельно расположенными в нем частицами $ZrSiO_4$ и (ii) подповерхностными слоями на основе ZrO_2 и SiO_2 . Часть двуокиси кремния SiO_2 , образованной при окислении $ZrSi_2$, $MoSi_2$ и диссоциации $ZrSiO_4$, сохраняется в объеме оксидной пленки и заполняет поры, не занятые ZrO_2 . Другая часть – переносится на поверхность, обеспечивая формирование сплошного стекловидного слоя. Движущей силой апвеллинга, так же как и при $1400^\circ C$, является объемное расширение при окислении. Образование боросиликатного стекла согласно реакции (3.10) снижает вязкость расплава и облегчает его транспорт к поверхности. Одновременно происходит сегрегация магния в наружной части внешнего оксидного слоя аналогично тому, как это описано в разделе 3.4.1. Следует отметить, что наблюдаемая толщина поверхностного стекловидного слоя после окисления при $1650^\circ C$, по-видимому, несколько тоньше, чем толщина слоя, образованного при менее высоких температурах, из-за возможного частичного испарения силикатного стекла.

Характерной особенностью окисления составов 2 и 9 при $1650^\circ C$ является образование в верхней части их подповерхностного оксидного слоя вторичных фаз Mo_5Si_3 и MoB согласно реакциям (3.8) и (3.12), где V_2O_3 в (3.12) является продуктом окисления ZrV_2 по реакции (3.9):



Снижение парциального давления кислорода по толщине оксидной пленки вместе с капсулированием частиц ZrV_2 в силикатной матрице объясняют невозможность осуществления реакции (3.12) в глубинных оксидных слоях. Образующиеся фазы Mo_5Si_3 и MoB являются весьма жаростойкими [127] и тугоплавкими (их температуры плавления составляют 2180 и $2600^\circ C$ соответственно). Интересен факт того, что после окисления керамики состава $85ZrV_2-15MoSi_2$ (об. %) при $1650^\circ C$ в течение 15 мин авторами работы [127] было установлено наличие прослойки в оксидной зоне, состоящей из плотно прилегающих друг к другу частиц MoB . Согласно результатам наших исследований после окисления керамик системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrV_2$ по режиму $20-1650^\circ C$ с выдержкой при максимальной температуре 5 ч выделения MoB представлены отдельными частицами, расположенными на значительном удалении относительно друг друга (рис. 3.12б). Отмеченные различия, вероятно, следует отнести к доминирующей роли жидкофазного окисления $ZrSi_2$, в результате которого образующаяся стеклофаза обволакивает частицы ZrV_2 и $MoSi_2$, ограничивая доступ к ним кислорода, необходимого для протекания реакций (3.9) и (3.12). Отсутствие частиц MoB в подповерхностном слое состава 7, очевидно, связано с высокой степенью распределения стеклофазы между структурными составляющими (рис. 3.12д), что приводит к более полному капсулированию частиц ZrV_2 и $MoSi_2$.

К морфологическим особенностям подповерхностной оксидной зоны, формируемой при окислении составов 2, 7, 9, также следует отнести отсутствие столбчатой структуры зерен ZrO_2 (рис. 3.12а,в,д), типичной для окисления керамик ZrB_2 [144], ZrB_2-SiC [145] и ZrB_2-ZrSi_2 [127]. Такая структура нежелательна с позиции жаростойкости по причине ускоренной транспортировки кислорода вдоль границ зерен. Известно [145], что ориентированный рост зерен ZrO_2 при высокой степени их контакта обусловлен транспортировкой газообразных продуктов окисления и маловязкой стеклофазы к поверхности. Образование в исследуемых составах 2 и 9 частиц MoB приводит к снижению содержания B_2O_3 в боросиликатном стекле, что обеспечивает повышение вязкости стеклофазы. Кроме того, растворение незначительного количества молибдена в стекле, имеющее место согласно [146], способствует еще большему увеличению его вязкости. Повышение вязкости стеклофазы наряду с отсутствием газообразных продуктов, по всей видимости, следует рассматривать основными причинами подавления роста столбчатой структуры ZrO_2 в составах 2 и 9. Отсутствие столбчатых зерен ZrO_2 в образцах состава 7, вероятно, связано с долей и особенностями распределения указанной фазы в оксидной пленке. В силу невысокой полноты окисления в подповерхностной зоне состава 7 большая часть зерен ZrO_2 оказывается разделенной фазами ZrB_2 и $MoSi_2$, что обеспечивает малую степень контакта частиц ZrO_2 друг с другом и, естественно, затрудняет их рост.

Таким образом, формирование гетерогенных оксидных пленок с многослойной структурой на керамиках системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ приводит к эффективной защите их от газовой коррозии в диапазоне 20-1650°C со степенной кинетикой окисления. Минимальный итоговый удельный привес q_Σ наблюдается у состава 7 (табл. 3.8), что, судя по всему, связано с наименьшей степенью полноты его окисления. Причинами максимального привеса состава 2, потенциально, служат наиболее высокая доля содержания в его оксидной зоне фазы ZrO_2 наряду с низкой степенью апвеллинга стеклофазы. Последнее обстоятельство, очевидно, определяется увеличенной вязкостью боросиликатного стекла в результате обеднения его бором из-за образования тугоплавкой фазы MoB (ее доля в составе 2 заметно выше доли в составе 9).

Результаты исследований представлены в работах [133-135, 147, 148].

3.4.3. Модельный эксперимент в системе $ZrSi_2-ZrSiO_4$ и его результаты

При изучении процесса окисления образцов на основе системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ при температуре 1650°C было обнаружено искажение их формы и образование на гранях выпуклостей, свищей и выпотевающих капель с характерным металлическим блеском. Причем основная часть указанных образований представлена дисперсными выделениями фазы $ZrSi_2$ в матрице из элементарного кремния. Методами РФА, РЭМ и ЭДС установлено появление во внутренней

части образцов значительного количества элементарного кремния вместе с частицами ZrO_2 глобулярной формы, указывающей на их образование из расплава. Одновременно с этим исчезла фаза $ZrSiO_4$, присутствующая в образцах в исходном состоянии, и заметно снизилось количество фазы $ZrSi_2$.

Известный механизм образования элементарного кремния в результате селективного окисления циркония в $ZrSi_2$ молекулярным кислородом [137, 149-151] не объясняет его возникновение во внутренней части компактов, защищенной от проникновения окислителя извне многослойной оксидной пленкой. Отмеченные изменения позволяют предположить наличие окислительно-восстановительных реакций в системе $ZrSi_2$ - $ZrSiO_4$, протекающих в условиях недостатка свободного кислорода. С целью подтверждения (или опровержения) данного факта были проведены дополнительные модельные исследования, результаты которых описаны в настоящем разделе диссертации.

Модельные образцы в системе $ZrSi_2$ - $ZrSiO_4$ получали методом ГП. Исходными компонентами для приготовления шихты служили порошки $ZrSiO_4$ марки ОСЧ с содержанием основного вещества 100 мас.% и $ZrSi_2$ с содержанием основного компонента 96 мас.% (остальное – m - ZrO_2). ГП выполняли на той же установке и при тех же параметрах, что и получение компактных образцов на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 (раздел 2.3). Окисление модельных образцов осуществляли при 1650°C с изотермической выдержкой 30 мин по той же методике, что и окисление образцов на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 при соответствующей температуре (раздел 2.6).

Модельные исследования предполагалось осуществлять на ГП-образцах с молекулярным соотношением исходных фаз $ZrSi_2:ZrSiO_4 = 1:1$ (44,5:55,5 мас. %). Однако в процессе горячего прессования произошло частичное взаимодействие с образованием m - ZrO_2 и аморфного SiO_2 , о чем свидетельствуют результаты выполненных структурно-фазовых исследований, представленные в п. 1 табл. 3.11, на рис. 3.13 (дифрактограмма 1) и рис. 3.14а.

Табл. 3.11. Фазовый состав модельных образцов в системе $ZrSi_2$ - $ZrSiO_4$ до и после окисления при 1650°C , 30 мин

п.	Образец / исследуемая часть	Содержание фаз, мас. / мол. %					
		$ZrSi_2$ (Cmcm)	$ZrSiO_4$ (I41/amd)	m - ZrO_2 (P21/c)	t - ZrO_2 (P42/nmc)	SiO_2 (P6222)	Si (Fd-3m)
1.	Исходный образец	18 / 19	48 / 40	34 / 41	–	–	–
2.	Наружная часть образца после окисления	6 / 6	55 / 45	39 / 49	–	–	–
3.	Внутренняя часть образца после окисления	12 / 10	30 / 18	50 / 46	–	2 / 4	6 / 22
4.	Выпотевшие капли	45 / 17	4 / 1	10 / 4	2 / 1	–	39 / 77

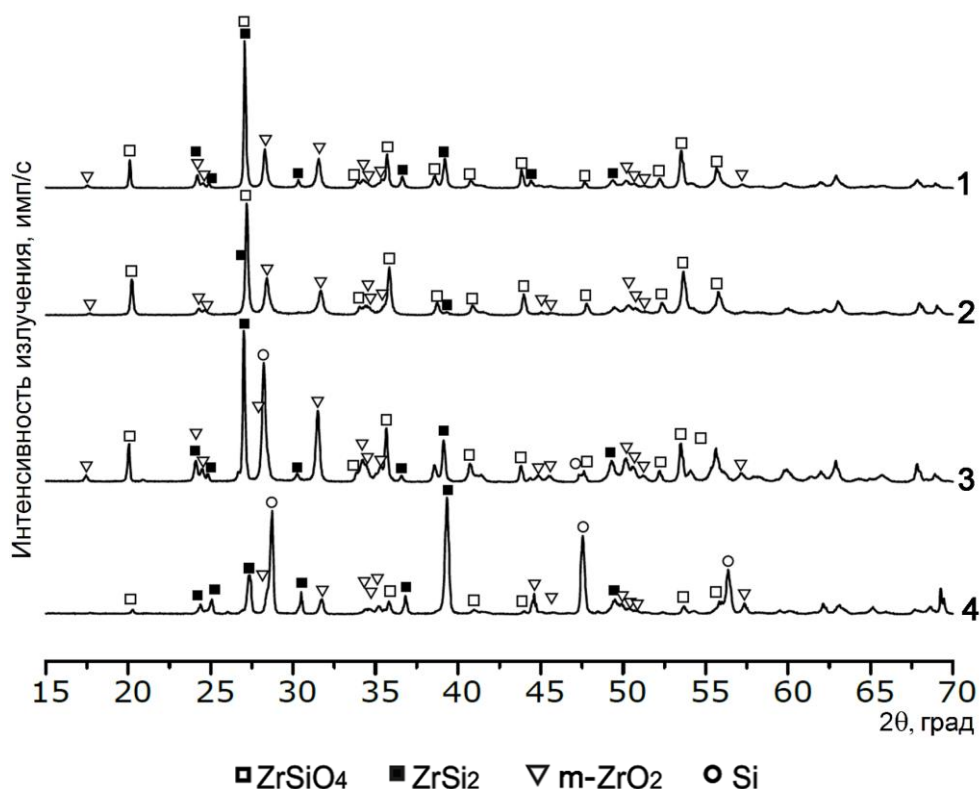


Рис. 3.13. Рентгенограммы ГП-образцов в исходном состоянии и после окисления при 1650°C, 30 мин (номера рентгенограмм соответствуют номерам пунктов в табл. 3.11)

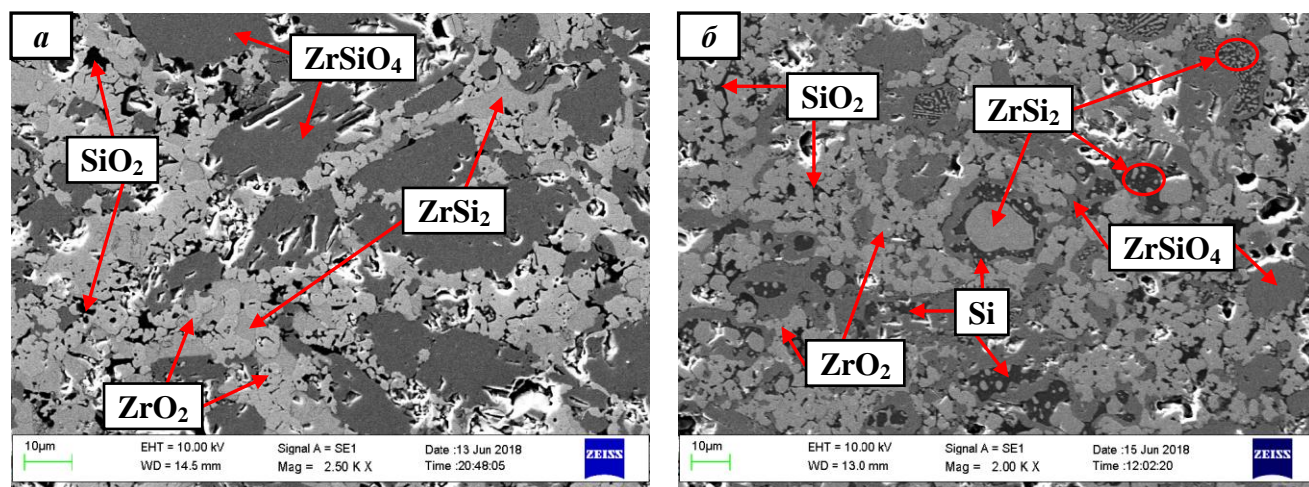


Рис. 3.14. Микроструктура модельного образца в системе $ZrSi_2$ - $ZrSiO_4$ в исходном состоянии (*a*) и после окисления при 1650°C, 30 мин (*б*)

Осмотр внешнего вида образцов после окисления при 1650°C с изотермической выдержкой в течении 30 мин показал, что серый цвет, типичный для исходного состояния, изменяется на белый, а на поверхности появляется множество выпотевающих капель серебристого цвета размером до 200 мкм.

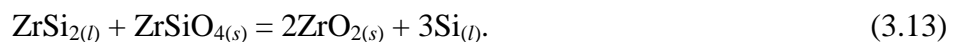
РФА образцов после окисления осуществляли отдельно. Вначале механически отделяли выступившие капли, затем со всех сторон стачивали алмазным надфилем оксидную пленку, контролируя ее толщину штангенциркулем, дробили внутренние части образцов и по отдельности перетирали полученные пробы в агатовой ступке. Типичные результаты РФА приведены на рис. 3.13 (дифрактограммы 2-4) и в п. 2-4 табл. 3.11. Видно, что при окислении фазовый состав их внутренних частей претерпевает значительные изменения. Во-первых, образуется элементарный кремний, что является наиболее существенным результатом модельного эксперимента. Во-вторых, изменяется соотношение между исходными фазами – снижается количество $ZrSi_2$ и $ZrSiO_4$, возрастает доля $m-ZrO_2$, что в совокупности с появлением свободного кремния свидетельствует об окислительно-восстановительных процессах в системе $ZrSi_2-ZrSiO_4$ без участия поступающего извне кислорода.

Характерная микроструктура внутренней части образцов после их окисления показана на рис. 3.14б. Кремний представлен отдельно расположенными замкнутыми областями, внутри которых сосредоточена фаза $ZrSi_2$. Выделения $ZrSi_2$ имеют форму мелких зерен или глобул, напоминающих структуру эвтектического типа, реже наблюдаются единичные зерна диаметром до 20 мкм. Снаружи кремнийсодержащие области окаймлены зернами $ZrSiO_4$, к которым прилегают частицы ZrO_2 с прослойками SiO_2 . Отдельные частицы ZrO_2 примыкают непосредственно к областям с кремнием.

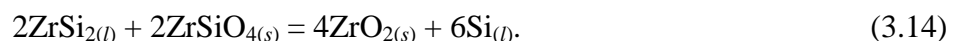
Наличие в структуре внутренней части образцов фазы $ZrSi_2$ в присутствии $ZrSiO_4$, вероятно, следует трактовать как незавершенность окислительно-восстановительного процесса в системе $ZrSi_2-ZrSiO_4$ за то время, в течение которого проводилось окисление.

3.4.4. Механизм высокотемпературного взаимодействия в системе $ZrSi_2-ZrSiO_4$

Образование свободного кремния в результате взаимодействия в системе $ZrSi_2-ZrSiO_4$ при температурах свыше 1620°C суммарно описывается следующим уравнением (3.13):



Данное химическое превращение следует трактовать как материальный баланс процессов, протекающих в рассматриваемой реакционной системе. Для согласования с реакциями многостадийного процесса удвоим коэффициенты в уравнении (3.13):



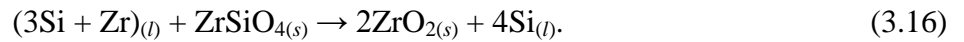
Тогда предлагаемая нами схема протекания взаимодействия включает следующие стадии:

1. Инконгруэнтное плавление $ZrSi_2$ при температуре 1620°C по перитектической реакции (3.15):



2. Протекание двух взаимно обуславливающих реакций:

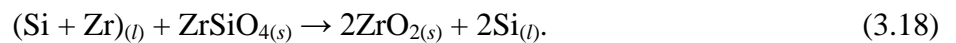
2.1. Окисление циркония из расплава $(3\text{Si} + \text{Zr})$ кислородом, содержащимся в ZrSiO_4 по реакции (3.16):



2.2. Конгруэнтное растворение $\beta\text{-ZrSi}$ в расплаве $(3\text{Si} + \text{Zr})$, вызванное его обогащением кремнием, восстановленным по реакции (3.16):



Одновременно с растворением $\beta\text{-ZrSi}$ будет происходить дальнейшее окисление циркония из расплава $(\text{Si} + \text{Zr})$, которое при полном протекании реакции (3.17) правомерно записать:



Реакции (3.16) и (3.18) суммарно приводят к образованию 4 моль ZrO_2 и 6 моль Si , т.е. их результат эквивалентен уравнению материального баланса (3.14) и, соответственно, (3.13). Полное протекание реакций (3.16), (3.17) и (3.18) происходит при мольном соотношении исходных фаз $\text{ZrSi}_2:\text{ZrSiO}_4 = 1:1$.

Подробные пояснения приводятся ниже.

В соответствии с равновесной диаграммой состояния сплавов в системе Zr-Si [152] при температуре 1620°C фаза ZrSi_2 испытывает инконгруэнтное плавление по перитектическому механизму (3.15), в результате которого образуется твердая фаза $\beta\text{-ZrSi}$ и расплав $(\text{Si} + \text{Zr})$, состоящий из, ат. %: 75 Si и 25 Zr .

В целом перитектическое превращение носит обратимый характер, т.е. при охлаждении фазовое равновесие реакции (3.15) должно смещаться в сторону кристаллизации фазы ZrSi_2 , образующейся в результате взаимодействия ранее выделившихся твердой фазы $\beta\text{-ZrSi}$ и расплава $(3\text{Si} + \text{Zr})$. Однако при взаимодействии в системе $\text{ZrSi}_2\text{-ZrSiO}_4$ равновесие реакции (3.15) нарушается и необратимо смещается вправо. Причиной этому является образование свободного кремния в результате восстановления ZrSiO_4 цирконием из расплава $(3\text{Si} + \text{Zr})$ по реакции (3.16). Происходит это следующим образом.

Образующийся при перитектическом распаде дисилицида циркония расплав $(3\text{Si} + \text{Zr})$ растекается по поверхности зерен и при контакте с фазой ZrSiO_4 вступает в химическое взаимодействие. Сравнительный анализ значений относительных электроотрицательностей по Л.К. Полингу для атомов кислорода, кремния и циркония (3,44, 1,90 и 1,33 соответственно) показывает, что химическое сродство циркония к кислороду значительно выше, чем у кремния. Поэтому на границе раздела фаз в системе «расплав – ZrSiO_4 » преимущественное развитие получает реакция окисления циркония из расплава кислородом из ZrSiO_4 по реакции (3.16). При этом окисление циркония протекает через расплав и ускоряется по мере повышения температу-

ры. По мере восстановления кремния, пребывающего в жидком состоянии, происходит постепенное обогащение им расплава.

Одновременно с обогащением расплава кремнием наблюдается постепенное конгруэнтное растворение в нем твердой фазы β -ZrSi по реакции (3.17), приводящее к снижению концентрации кремния в расплаве. Движущей силой процесса является нарушение фазового равновесия в системе, обусловленное смещением химического состава расплава ($3\text{Si} + \text{Zr}$) в сторону обогащения кремнием. Растворение сопровождается увеличением объемной доли расплава, что приводит к развитию поверхности его контакта с фазой ZrSiO_4 и дальнейшему окислению циркония из расплава с восстановлением кремния по реакциям (3.16) и (3.18). Полнота растворения β -ZrSi в расплаве подтверждается отсутствием дифракционных рефлексов данной фазы на рентгенограммах образцов после испытаний на жаростойкость в условиях изотермической выдержки при $1650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

Рассмотренные процессы могут продолжаться вплоть до полного вывода из зоны реакции циркония в виде вновь образованной фазы ZrO_2 , что теоретически возможно при мольном соотношении исходных фаз $\text{ZrSi}_2:\text{ZrSiO}_4 = 1:1$ и времени, достаточном для прохождения описанного химико-физического взаимодействия в системе. При этом жидкая фаза изменяет химический состав по содержанию кремния от 75 и вплоть до 100 ат. %, т.е. степень конверсии по цирконии может достигать 1. Концентрация кремния 90 ат. % соответствует расплаву эвтектической концентрации в системе Zr-Si [152].

Проведенные термодинамические расчеты подтвердили принципиальную возможность и вероятную стадийность высокотемпературного взаимодействия в системе ZrSi_2 - ZrSiO_4 . Графическая интерпретация расчетов представлена на рис. 3.15 в виде температурной зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG возможных окислительно-восстановительных реакций и разложения ZrSiO_4 . Анализ результатов показывает, что наиболее термодинамически выгодный путь эволюции фазового состава в исследуемой системе после инконгруэнтного плавления ZrSi_2 состоит в восстановлении кремния путем окисления циркония из расплава ($3\text{Si} + \text{Zr}$) кислородом, содержащимся в фазе ZrSiO_4 , по реакции (3.16). При этом образуется фаза ZrO_2 , более устойчивая в термодинамическом отношении, чем ZrSiO_4 . Протекание окислительно-восстановительных реакций через расплав между кремнием и ZrSiO_4 невозможно ($\Delta G > 0$), а между β -ZrSi и ZrSiO_4 маловероятно (в силу небольших по величине отрицательных значений ΔG). Следует отметить, что согласно термодинамическим расчетам не исключается вероятность химического взаимодействия через жидкую фазу между цирконием и SiO_2 . Последняя фаза может рассматриваться как результат диссоциации циркона на исходные оксидные составляющие (ZrO_2 и SiO_2), термодинамическая вероятность которой возрастает с увеличением температуры (рис. 3.15). Отмеченная окислительно-восстановительная реакция

между цирконием и SiO_2 не нарушает рассмотренной стадийности взаимодействия в системе $\text{ZrSi}_2\text{-ZrSiO}_4$ за исключением добавления реакции диссоциации ZrSiO_4 .

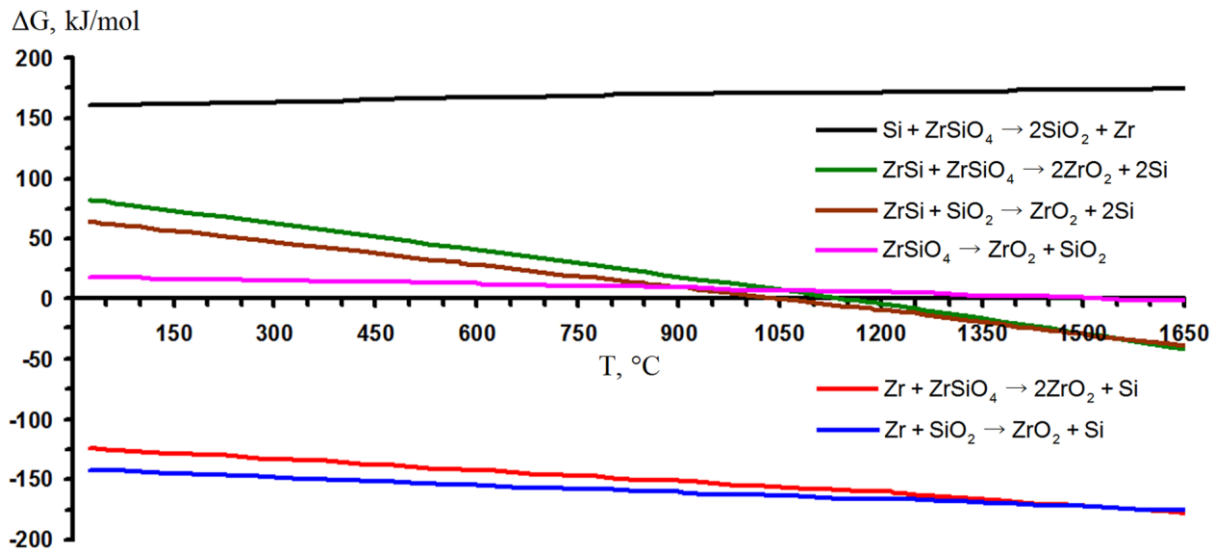


Рис. 3.15. Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса ΔG возможных окислительно-восстановительных реакций в системе Zr-Si-O и разложения ZrSiO_4

Таким образом, в контакте с окислителем цирконий выводится из зоны перитектической реакции (3.15) в виде термодинамически стабильного оксида ZrO_2 и ее равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна необратимо сдвигается в правую сторону, способствуя процессам прямого восстановления свободного кремния в системе $\text{ZrSi}_2\text{-ZrSiO}_4$ или образования двойной эвтектики ($\text{Si} + \text{ZrSi}_2$) с температурой плавления 1370°C [152]. При этом ведущая роль в окислительно-восстановительных процессах принадлежит жидкой фазе.

Результаты исследований представлены в работах [147, 153].

3.5. Обработка результатов экспериментов и проверка адекватности моделей

При планировании на начальном этапе исследования расчетная матрица эксперимента (табл. 3.1) включала 15 составов в системе Si-Zr-Mo-V с различной концентрацией основных элементов. Однако в процессе синтеза гетерофазных порошков и их последующей консолидации в компактную керамику произошло неполное восстановление исходных (шихтовых) оксидов и частичное окисление заготовок в процессе горячего прессования. В итоге технологически обусловленные отклонения экспериментальных составов от расчетных, прежде всего, по содержанию кислорода не позволили перейти к построению регрессионной модели удельного привеса компактов как функции от элементного состава (3.1). Поэтому был проведен поиск альтернативного вида модели и принято решение строить регрессионную зависимость жаростойкости от массового соотношения определяющих фаз. Основные предпосылки такого под-

хода заключались в том, что с, одной стороны, массовые доли структурных компонентов более явно связаны с механизмом окисления гетерофазных материалов, а, с другой стороны, количественное соотношение фаз жестко определяется химическим составом композиций.

Результаты выполненного РФА компактов в исходном состоянии показали (табл. 3.3), что в их структуре независимо от состава содержатся четыре фазы – $ZrSi_2$, ZrB_2 , $MoSi_2$ и $ZrSiO_4$ (отсутствует в составе 3). Кроме того в структуре образцов составов 3, 7, 8, 10 и 14 имеется фаза ZrO_2 , в составах 2, 4, 5, 6 содержится элементарный кремний в незначительных количествах, а в составе 3 – фаза Zr_2Si . Анализ результатов испытаний на жаростойкость компактов и механизмов их высокотемпературного окисления (разделы 3.4.1 и 3.4.2), а также механизма взаимодействия в системе $ZrSi_2$ - $ZrSiO_4$ (раздел 3.4.4) показали, что первоочередное влияние на структурно-морфологические особенности образующихся оксидных пленок и эффективность их защитного действия оказывают первичные фазы $ZrSi_2$, ZrB_2 , $MoSi_2$ и $ZrSiO_4$. Влиянием исходной фазы ZrO_2 , содержащейся лишь в пяти составах, можно в первом приближении пренебречь. Поскольку основным продуктом окисления элементарного кремния, так же как и $ZrSi_2$ (3.7), является SiO_2 , то с учетом незначительного содержания Si в четырех составах его долю, равно как и долю Zr_2Si в составе 3, можно объединить с долей фазы $ZrSi_2$. Тогда после выполненных корректировок реализованная в исследовании матрица эксперимента имеет вид, приведенный в табл. 3.12. Количество определяющих фаз соответствует изначально запланированному числу факторов эксперимента, что говорит об отсутствии необходимости расширения плана дополнительными составами.

Регрессионные модели, как и прежде, задаются приведенными полиномами второго (3.4) и неполного третьего (3.5) порядков с поправкой на то, что x_1, x_2, x_3, x_4 – массовые доли фаз $ZrSi_2$, ZrB_2 , $MoSi_2$, $ZrSiO_4$ соответственно. В качестве параметра оптимизации выбран удельный привес образцов q за 5 ч при $1650^\circ C$ в условиях окисления на воздухе. Каждый из опытов дважды дублировался кроме составов 3, 7, 9, 11. Экспериментальные значения удельных привесов образцов в первой и второй сериях испытаний q_1 и q_2 , а также средние значения привесов \bar{q} по результатам обеих серий для исследуемых составов представлены в табл. 3.12.

Однородность дисперсий воспроизводимости для точек, в которых проводились повторные испытания (составы 1, 2, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 13, 14, 15), проверялась по критерию Кохрена [123], определяемому, как максимальная из дисперсий опытов $S_{q_k}^2$, отнесенная к сумме дисперсий всех опытов:

$$G = \max \{ S_{q_k}^2 \} / \sum_{k=1}^{N^*} S_{q_k}^2, \quad (3.19)$$

где $N^* = 11$ – число повторявшихся опытов, $S_{q_k}^2$ – дисперсия опыта k , представляющая собой сумму квадратов разностей результатов каждого k -ого опыта $q_{k,u}$ в серии и среднего арифметического по серии опытов \bar{q}_k , отнесенную к числу степени свободы $f_{опыта} = n - 1$ ($n = 2$ – количество серий):

$$S_{q_k}^2 = \sum_{u=1}^n (q_{k,u} - \bar{q}_k)^2 / f_{опыта}. \quad (3.20)$$

Вычисленный по результатам экспериментов критерий Кохрена составил $G = 0,733$ при числе степени свободы $f = N^* = 11$. Табличное значение критерия Кохрена для количества серий $n = 2$, числа степени свободы $f = 16$ (ближайшее табличное значение со стороны меньших значений критерия) и уровня доверительной вероятности $P_\alpha = 95\%$ составляет $G_{табл} = 0,734$. Гипотеза однородности дисперсий воспроизводимости была принята, поскольку $G < G_{табл}$.

Табл. 3.12. Реализованная в исследовании матрица эксперимента после корректировки, опытные и расчетные (по модели (3.21)) значения удельных привесов составов после окисления при 1650°C, 5 ч

№ состава	ZrSi ₂	ZrB ₂	MoSi ₂	ZrSiO ₄	q_1	q_2	\bar{q}	\hat{q}
	мас. %				мг/см ²			
1	62	14	12	12	73,342	75,259	74,3005	77,4549
2	45	13	22	20	41,798	44,892	43,345	44,3946
3	60	21,2	18,8	0	145,234	-	145,234	144,8702
4	65	11	10	14	123,456	106,681	115,0685	114,871
5	36	44	7	13	101,424	99,293	100,3585	109,5907
6	30	46	12	12	76,567	76,402	76,4845	66,2626
7	25	51,1	14,1	9,8	33,636	-	33,636	40,6172
8	37,1	49,4	7,9	5,6	60,489	67,923	64,206	66,5666
9	48	33	13	6	36,861	-	36,861	37,3093
10	38,1	32	17,5	12,4	103,521	104,64	104,0805	102,6393
11	42	28	13	17	103,115	-	103,115	107,561
12	48	30	9	13	108,8	105,351	107,0755	99,9508
13	54	13	16	17	99,444	95,51	97,477	92,1491
14	32,3	46,9	9,4	11,4	94,46	94,167	94,3135	85,2434
15	45	26	14	15	99,371	98,716	99,0435	105,1183

Проверку адекватности моделей проводили в соответствии с критерием Фишера [123].

Предположение о том, что удельный привес образцов может быть удовлетворительно описан полиномом второй степени (3.4) не подтвердилось. Регрессионная модель, построенная таким образом, оказалась неадекватной. Рассчитанный по результатам экспериментов критерий Фишера для степеней свободы $f_1 = N - d = 5$, $f_2 = N^* = 11$ составил $F = 34,5$. Здесь f_1 – степень свободы дисперсии неадекватности модели, $N = 15$ – количество точек плана эксперимента,

$d = 10$ – число неизвестных коэффициентов модели, f_2 – степень свободы дисперсии воспроизводимости. Табличное значение критерия Фишера для соответствующих степеней свободы и уровня доверительной вероятности $P_\alpha = 99\%$ составляет $F_{табл} = 5,32$. Так как не выполняется условие $F < F_{табл}$, модель неадекватна.

Оценить адекватность математической модели в виде полинома неполной третьей степени (3.5), содержащего 15 неизвестных коэффициентов, по 15 точкам плана невозможно, поэтому наименее значимые по критерию Стьюдента [123] коэффициенты $b_{12}, b_{13}, b_{24}, b_{34}, b_{123}, b_{234}$ были исключены из рассмотрения. Расчет оставшихся коэффициентов в уравнении регрессии осуществляли с использованием метода наименьших квадратов по алгоритму Левенберга-Марквардта. Вычисления проводили в математическом пакете в составе программного продукта MathCAD. Окончательный вид уравнения регрессии представлен соотношением (3.21). Значения удельного привеса \hat{q} для точек плана, предсказанные моделью (3.21), приведены в табл. 3.12.

$$\begin{aligned} \hat{q} = & -10.966 \cdot x_1 + 10.381 \cdot x_2 + 60.274 \cdot x_3 - 25.89 \cdot x_4 + 1.411 \cdot x_1 \cdot x_4 - \\ & -1.381 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0.01 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0.075 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 1.275 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Дисперсия неадекватности математической модели вычислялась по формуле [123]:

$$S_{неад}^2 = \frac{\sum_{v=1}^N (\hat{q}_v - \bar{q}_v)^2}{f_1}, \quad (3.22)$$

где $f_1 = N - d$, $N = 15$ – количество точек плана эксперимента, $d = 9$ – число неизвестных коэффициентов математической модели. Рассчитанная дисперсия неадекватности составила $S_{неад}^2 = 79,27$ при числе степени свободы $f_1 = N - d = 6$.

Дисперсия воспроизводимости опытов определялась следующим образом [123]:

$$S_{\bar{q}}^2 = \frac{\sum_{k=1}^{N^*} S_{\bar{q}_k}^2}{f_2} \quad (3.23)$$

По результатам расчетов $S_{\bar{q}}^2 = 17,44$ при числе степени свободы $f_2 = N^* = 11$.

Тогда рассчитанный критерий Фишера, определяемый соотношением $F = S_{неад}^2 / S_{\bar{q}}^2$ [123], составляет $F = 4,55$. Табличное значение критерия для соответствующих степеней свободы и уровня доверительной вероятности $P_\alpha = 99\%$ составляет $F_{табл} = 5,07$. Поскольку $F < F_{табл}$, математическая модель считается адекватной. Тем не менее, уровень значимости регрессионной модели невысок, поэтому в работе она используется скорее для качественной, а не количественной оценки жаростойкости компактов в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - $ZrSiO_4$ и поиска возможных концентрационных областей с повышенной жаростойкостью.

3.6. Выбор материалов для защитных покрытий и их синтез

Поиск наиболее жаростойких составов гетерофазных материалов для последующего формирования из них покрытий сводится к решению задачи условной оптимизации, а именно, к нахождению значений факторов x_1, x_2, x_3, x_4 , доставляющих минимум целевой функции (3.21), описывающей величину удельного привеса компактных материалов в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - $ZrSiO_4$ после окисления на воздухе при $1650^\circ C$, 5 ч. Поскольку на факторы наложены линейные ограничения, в качестве которых выступают пределы изменения фаз в исследуемых составах (табл. 3.12) и соотношение (3.2), то поиск составов необходимо осуществлять в области, ограниченной выпуклой оболочкой, построенной на точках плана эксперимента, представляющей собой полиэдр (многогранник). Построение полиэдра проводилось в программе Qhull [154], реализующей алгоритм построения выпуклой оболочки Quickhull [155]. Полученные координаты вершин полиэдра представлены в табл. 3.13.

Табл. 3.13. Координаты вершин полиэдра, ограничивающего область оптимизации составов, мас. %

№ вершины	№ состава	x_1 (ZrSi ₂)	x_2 (ZrB ₂)	x_3 (MoSi ₂)	x_4 (ZrSiO ₄)
1	2	45	13	22	20
2	3	60	21,2	18,8	0
3	4	65	11	10	14
4	5	36	44	7	13
5	6	30	46	12	12
6	7	25	51,1	14,1	9,8
7	8	37,1	49,4	7,9	5,6
8	11	42	28	13	17
9	14	32,3	46,9	9,4	11,4

Общее уравнение произвольной плоскости в прямоугольной системе координат $Ox_1x_2x_3$ в трехмерном пространстве имеет вид [156]:

$$a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 + a_4 = 0, \quad (3.24)$$

где a_1, a_2, a_3 – координаты нормали к плоскости. По результатам расчета в программе Qhull [154] исследуемый полиэдр описывается 14 гранями. Плоскости, несущие эти грани, определяются координатами, представленными в табл. 3.14. Причем координаты a_1, a_2, a_3 задают единичные (нормированные) нормали к каждой из указанных плоскостей, ориентированные наружу полиэдра, ограничивающего область исследования.

Табл. 3.14. Координаты плоскостей, образующих грани полиэдра

№ грани	a_1	a_2	a_3	a_4
1	0,0752	0,2401	0,9678	-27,7974
2	0,4206	-0,4656	0,7787	-30,0062
3	-0,7071	-0,4790	-0,5202	49,4895
4	-0,6631	-0,3860	-0,6413	45,3462
5	0,4284	0,6067	0,6696	-51,1531
6	0,22997	0,1142	-0,9665	-6,5398
7	0,79701	0,5679	-0,2054	-56,0030
8	-0,6674	-0,4767	-0,5721	48,8173
9	-0,6526	-0,4681	-0,5958	48,2614
10	-0,4770	-0,5204	-0,7083	43,8127
11	-0,4374	-0,4549	-0,7757	41,1937
12	-0,5333	0,01953	-0,8457	24,2585
13	-0,4102	0,2639	-0,8730	9,0811
14	-0,3970	0,2290	-0,8888	10,4379

Поскольку область исследования определяется множеством точек, находящихся внутри полученного полиэдра или на его гранях, то система ограничений для факторов принимает вид [154]:

$$A \cdot x + B \leq 0, \quad (3.25)$$

где A – матрица, составленная из координат нормалей a_1, a_2, a_3 к граням полиэдра; x – вектор-столбец, составленный из координат точек (x_1, x_2, x_3) , B – вектор-столбец, составленный из координат a_4 .

Таким образом, получилась следующая математическая постановка задачи условной оптимизации: найти неотрицательные значения факторов x_1, x_2, x_3, x_4 , удовлетворяющие системе ограничений (3.2) и (3.25) и одновременно доставляющие минимум целевой функции (3.21).

Задача условной оптимизации решалась путем сведения ее к эквивалентной задаче безусловной оптимизации методом множителей Лагранжа с дальнейшим применением метода сопряженных градиентов [157]. Компьютерная реализация осуществлена с использованием программного продукта MathCAD.

В результате расчетов получено, что глобальный минимум целевой функции (3.21) с учетом системы ограничений (3.2) и (3.25) достигается в точке с содержанием фаз, мас. %: $ZrSi_2$ – 47,3; ZrB_2 – 36,8; $MoSi_2$ – 12,8; $ZrSiO_4$ – 3,1. Расчетное значение удельного привеса данного состава за 5 ч окисления при 1650°C оценивается как $\hat{q} = 2,356 \text{ мг/см}^2$. Следует отметить, что данный расчетный состав находится вблизи экспериментального состава 9, для которого содержание фаз составляет, мас. %: $ZrSi_2$ – 48; ZrB_2 – 33; $MoSi_2$ – 13; $ZrSiO_4$ – 6. Увеличение жаростойкости оптимального по расчетам состава по сравнению с опытным составом 9, вероятно,

связано со снижением доли фазы $ZrSiO_4$, а, следовательно, уменьшением влияния негативных факторов (выпотевание, свищи), возникающих при взаимодействии в системе $ZrSi_2-ZrSiO_4$.

На рис. 3.16 представлена расчетная диаграмма состав – жаростойкость в виде поверхности отклика и кривых равной жаростойкости (линий уровня), построенных для составов с оптимальным содержанием $MoSi_2$ – 12,8 мас. %.

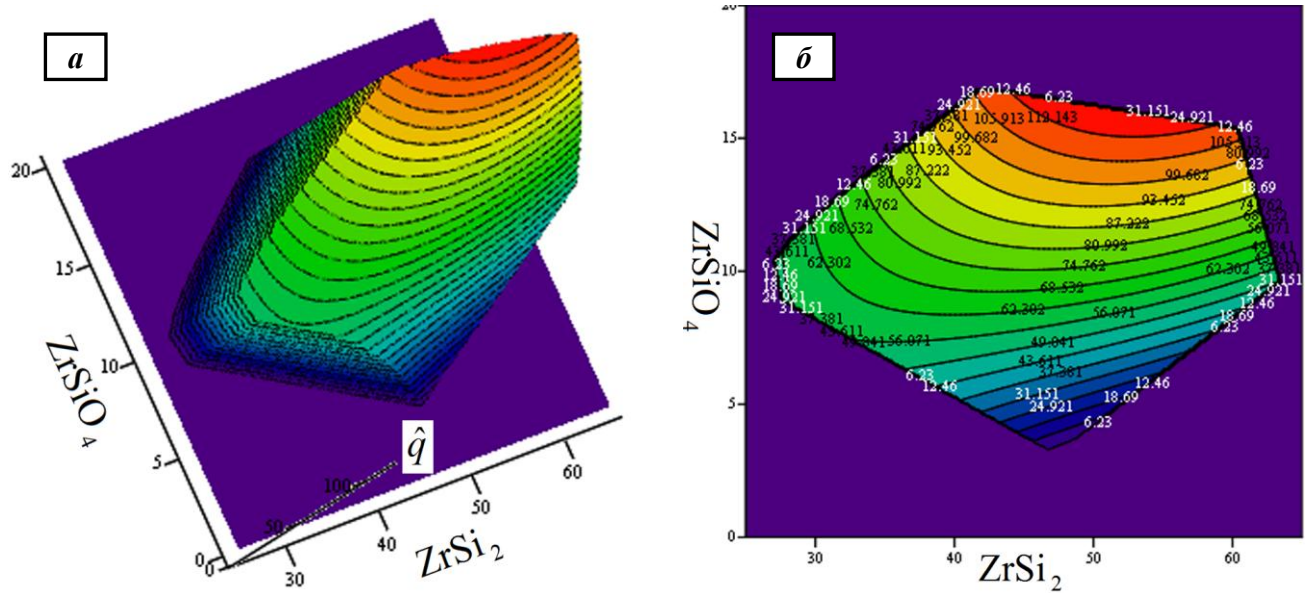


Рис. 3.16. Расчетная диаграмма состав – жаростойкость в виде поверхности отклика (а) и кривых равной жаростойкости (б) для составов с содержанием $MoSi_2$ – 12,8 мас. %

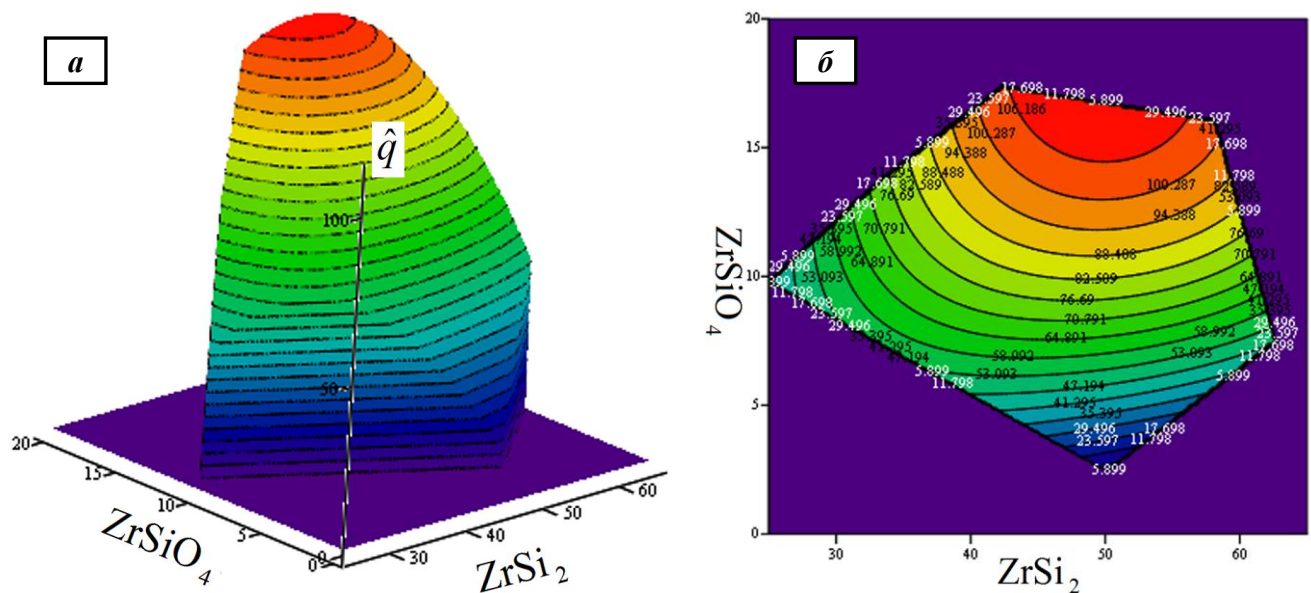


Рис. 3.17. Расчетная диаграмма состав – жаростойкость в виде поверхности отклика (а) и кривых равной жаростойкости (б) для составов с содержанием $MoSi_2$ – 14,1 мас. %

Также установлено, что целевая функция (3.21) с учетом системы ограничений (3.2) и (3.25) имеет локальный минимум в точке с содержанием фаз, мас. %: $ZrSi_2$ – 25; ZrB_2 – 52,9; $MoSi_2$ – 14,1; $ZrSiO_4$ – 8. Расчетное значение удельного привеса данного состава за 5 ч окисле-

ния при 1650°C оценивается как $\hat{q} = 40,007 \text{ мг/см}^2$. Следует отметить, что данный расчетный состав практически совпадает с экспериментальным составом 7, для которого содержание фаз после выполненной корректировки (раздел 3.5) составляет, мас. %: $\text{ZrSi}_2 - 25$; $\text{ZrB}_2 - 51,1$; $\text{MoSi}_2 - 14,1$; $\text{ZrSiO}_4 - 9,8$. На рис. 3.17 представлена расчетная диаграмма состав – жаростойкость в виде поверхности отклика и кривых равной жаростойкости (линий уровня), построенных для составов с содержанием $\text{MoSi}_2 - 14,1$ мас. %. Наличие локального минимума удельного привеса \hat{q} в области наименьших концентраций фазы ZrSi_2 вызвано сочетанием морфологии поверхности отклика и формы полиэдра (рис. 3.17), ограничивающего область построения регрессионной модели. Этот минимум не является значимым, поскольку при низких концентрациях фазы ZrSiO_4 существует достаточно обширная область с меньшими значениями удельного привеса, содержащая, в том числе, глобальный минимум функции.

Комплексный анализ полученных результатов по кинетике и механизмам окисления компактных керамик на основе системы $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-ZrSiO}_4$, механизму химико-физического взаимодействия в системе $\text{ZrSi}_2\text{-ZrSiO}_4$ и результатов оптимизации фазовых составов позволил заключить следующее:

- при разработке технологии формирования жаростойких покрытий на УКМ с привлечением метода шликерно-обжигового наплавления в качестве исходных порошковых материалов целесообразно исследовать составы с различным соотношением легкоплавкой ZrSi_2 и тугоплавкой ZrB_2 фаз, показавшие наивысшую жаростойкость;
- при проведении синтеза гетерофазных порошков по схеме магнийтермического СВС необходимо скорректировать реакционные смеси с целью уменьшения доли остаточного кислорода в целевом продукте в результате увеличения полноты восстановления исходных (шихтовых) оксидов.

На основании выше изложенного было принято решение проводить дальнейшие исследования в окрестности точек плана эксперимента, отвечающих составам 2, 7 и 9.

Были синтезированы 3 новых состава гетерофазной порошковой керамики в системе Si-Zr-Mo-B при обеспечении избытка магния в реакционных смесях. Работы выполняли в научно-учебном центре самораспространяющегося высокотемпературного синтеза Национального исследовательского технологического университета «МИСиС». Использованные методики представлены в разделах 2.2 и 2.3, а наиболее полно отражены в работе [132]. В рамках настоящей работы данным порошковым материалам были присвоены обозначения **п2**, **п7** и **п9**.

В табл. 3.15 представлены результаты РФА синтезированных порошков. Фазовый состав порошков включает диборид циркония ZrB_2 , дисилициды циркония ZrSi_2 и молибдена MoSi_2 и элементарный кремний Si (отсутствует в порошке п7). Наряду с указанными фазами в порошке состава п7 присутствует моносилицид циркония ZrSi . Его наличие связано с более высокой

температурой горения и, соответственно, более высокой скоростью охлаждения продуктов горения исходной реакционной смеси. При быстром охлаждении не успевает произойти полное насыщение моносилицида $ZrSi$ кремнием из обедненного цирконием расплава.

Табл. 3.15. Фазовый состав порошков для защитных покрытий, мас. %

Порошок	$ZrSi_2$ (Cmcm)	$MoSi_2$ (I4/mmm)	ZrB_2 (P6/mmm)	$ZrSi$ (Cmcm)	Si (Fd-3m)
п2	53,6	27,7	15,3	-	3,4
п7	21,5	18,1	48,6	11,8	-
п9	44,3	17,7	35,8	-	2,2

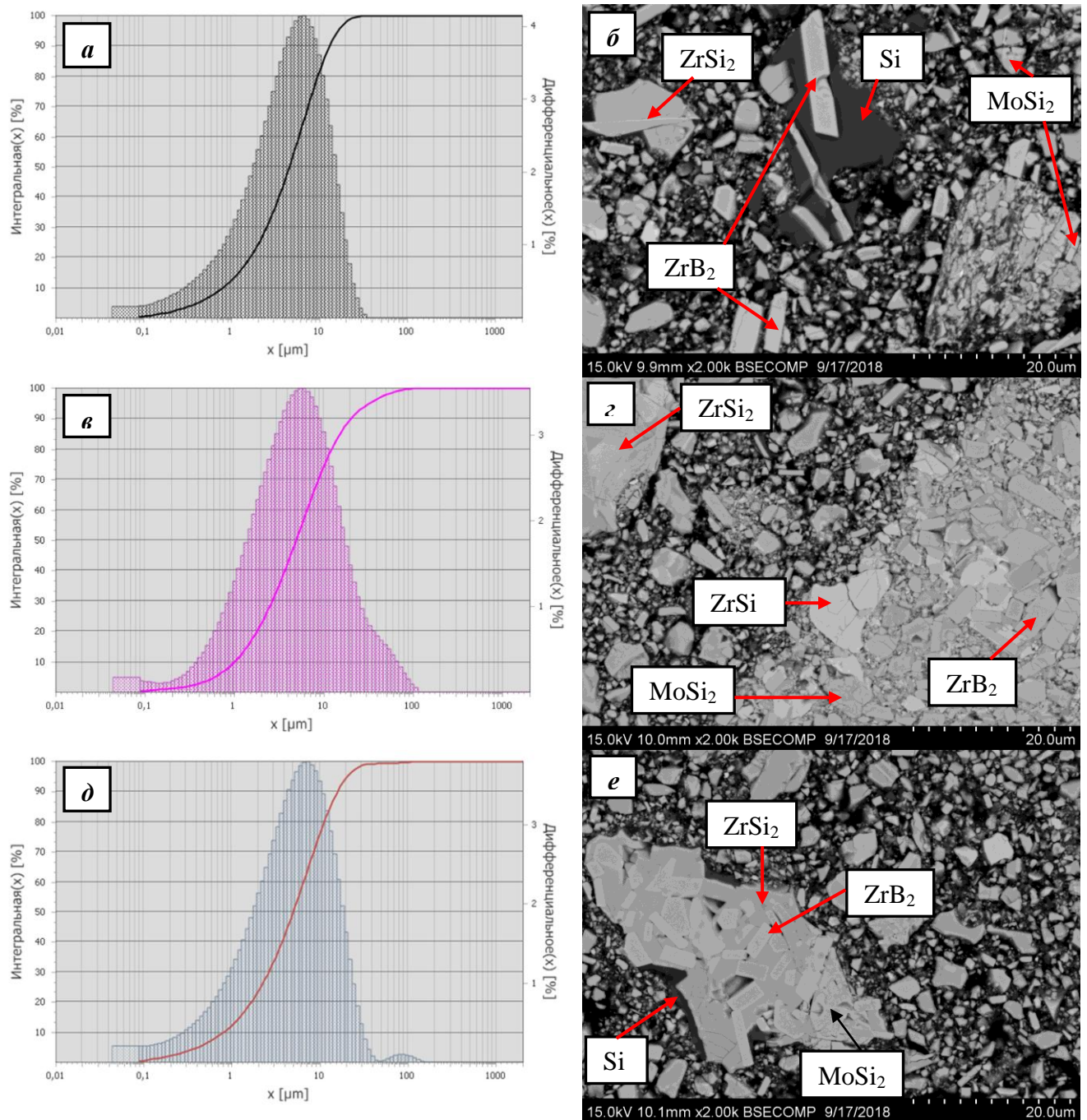


Рис. 3.18. Гранулометрический состав и микроструктура полученных порошков:

a, б – состав п2, *в, з* – состав п7, *д, е* – состав п9

Типичные характеристики дисперсности частиц в синтезированных порошках, исследованные методом лазерной дифракции, представлены на рис. 3.18а,в,д и в табл. 3.16. Здесь использованы следующие обозначения: Mode – условный средний размер частиц, вычисляемый как центр тяжести гистограммы распределения частиц по линейному размеру; D[4.3] – условный средний размер частиц, вычисляемый из степенного распределения частиц по объему (условный размер частиц, в котором сконцентрирован максимальный объем материала); D_i ($i = 10, 50$ и 90 %) – характеризует максимальный размер частиц, объем которых в порошке составляет i % (т.е. i % частиц по объему имеет размер $\leq D$); $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ – характеристика ширины распределения (полидисперсность пробы). Видно, что дифференциальные кривые гранулометрического состава демонстрируют нормальное распределение частиц с одним максимумом на кривой. Средний размер частиц составляет 6-8 мкм. Полидисперсность порошка возрастает с увеличением содержания в нем фазы ZrB_2 .

Табл. 3.16. Интегральные характеристики гранулометрического состава порошков

Порошок	Mode, мкм	D[4.3], мкм	D ₁₀ , мкм	D ₅₀ , мкм	D ₉₀ , мкм	(D ₉₀ -D ₁₀)/D ₅₀
п2	6,54	5,97	0,8	4,6	13,1	2,68
п7	5,74	8,97	1,0	5,0	20,3	3,90
п9	7,21	7,39	0,8	5,0	16,0	3,01

Представленные результаты хорошо согласуются с данными СЭМ и ЭДС. На микроструктурах фаза $ZrSi_2$ представлена темно-серыми матричными областями, $MoSi_2$ – преимущественно крупными ограненными светло-серыми зернами размером 5-10 мкм, ZrB_2 – кристаллами правильной огранки, вытянутыми в продольном направлении (рис. 3.18б,г,е).

Данные порошковые материалы будут использоваться на следующем этапе настоящего исследования – при разработке лабораторной технологии формирования тонкослойных жаростойких защитных покрытий на УКМ.

3.7. Заключение по главе 3

1. Согласно подходу Мак-Лина и Андерсона составлена матрица планирования эксперимента, включающая 15 составов, образующих выпуклый полиэдр внутри симплекса в системе Si-Zr-Mo-B. Обоснован выбор концентрационных границ по основным элементам в предположении образования при синтезе главным образом фаз $ZrSi_2$, $MoSi_2$, ZrB_2 . Исследуемая область составов включает, мас. %: 42,3-66,2 Zr, 20,7-40,5 Si, 4,2-16,3 Mo, 2,3-9,2 B.

2. Методом СВС по схеме магнийтермического восстановления из оксидного сырья получено 15 составов гетерофазной порошковой керамики на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 , а

также выполнена ее последующая консолидация методом горячего прессования. Фазовый состав компактов включает, мас. %: 23-64 $ZrSi_2$, 7-22 $MoSi_2$, 11-47 ZrB_2 , 0-20 $ZrSiO_4$.

3. Исследованы кинетика и механизмы окисления керамики при температурах 1400 и 1650°C на воздухе. Кинетика окисления описывается степенным законом главным образом с показателем степени $1,9 < n < 2,7$ (1400°C) и $2,5 < n < 3,5$ (1650°C), что указывает на эволюционные изменения в структуре формируемых оксидных пленок. Механизм окисления при 1400°C включает формирование двухслойной структуры, состоящей из сплошной силикатной пленки, наружная часть которой насыщена магнием, и подслоя на основе фазы $ZrSiO_4$ со структурой типа шеелита, капсулирующей зерна ZrB_2 и $MoSi_2$. Механизм окисления при 1650°C включает формирование многослойной структуры гетерогенной оксидной пленки, частичную диссоциацию фазы $ZrSiO_4$, образование вторичных тугоплавких соединений MoB и Mo_5Si_3 .

4. Впервые установлено и экспериментально подтверждено химико-физическое взаимодействие в системе $ZrSi_2$ - $ZrSiO_4$ при температурах свыше 1620°C в условиях недостатка молекулярного кислорода. Отмечено восстановление элементарного кремния с одновременным окислением циркония до устойчивой в термодинамическом отношении фазы ZrO_2 . Механизм взаимодействия включает инконгруэнтное плавление дисилицида циркония $ZrSi_2$ с образованием расплава ($3Si + Zr$) и тугоплавкого моносилицида циркония $ZrSi$, окисление циркония из расплава ($3Si + Zr$) кислородом, содержащимся в цирконе $ZrSiO_4$, до ZrO_2 с одновременным конгруэнтным растворением $ZrSi$ в расплаве.

5. На базе приведенного полинома неполной третьей степени построена адекватная регрессионная модель для прогнозирования жаростойкости керамик в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - $ZrSiO_4$ при их окислении на воздухе при 1650°C в течение 5 ч и решена задача условной оптимизации состава в исследуемом интервале концентраций. Построена расчетная диаграмма состав – жаростойкость в виде поверхности отклика и кривых равной жаростойкости.

6. Обоснован выбор составов гетерофазных материалов на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 для разработки технологии формирования из них тонкослойных жаростойких покрытий на УКМ.

7. Методом СВС по схеме магниитермического восстановления из оксидного сырья получено 3 состава гетерофазной порошковой керамики на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 для нанесения защитных покрытий. Выполнены структурно-фазовые исследования порошков и определены интегральные и дифференциальные характеристики их гранулометрического состава.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УКМ

В основу разработки технологии формирования покрытий на УКМ в настоящей работе положен метод обжигового наплавления защитных слоев, предварительно нанесенных из шликерных суспензий, наполнителями в которых выступают гетерофазные порошковые материалы, созданные на первом этапе исследования. Выбор метода объясняется высоким качеством и низкой пористостью шликерно-обжиговых покрытий, хорошей адгезией с подложкой, высоким коэффициентом использования исходных материалов, простотой в технологическом отношении, возможностью применения к деталям сложной формы (в том числе, при защите острых кромок), воспроизводимостью, ремонтпригодностью, экономической эффективностью данной технологии.

Основными параметрами технологического процесса, обеспечивающими формирование качественных покрытий, являются: физико-химические и реологические характеристики шликерной суспензии, температура сушки, температурно-временной режим обжига слоев, среда, в которой проводится термообработка. Температура, время и среда обжига оказывают определяющее влияние на скорость и полноту термодеструкции связующего, на процессы спекания порошков и взаимной диффузии элементов наносимого материала и подложки. Разработке режима обжига предшествуют исследования критических температур компонентов шликера.

4.1. Определение характерных критических температур разработанных материалов для покрытий

Критическая температура – температура, при которой в материале происходят фазовые переходы I рода, сопровождающиеся изменением энтальпии. Для определения критических температур разработанных порошковых материалов в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 составов п2, п7 и п9 использовали методы синхронного термического анализа (раздел 2.9.5).

На рис. 4.1 показаны результаты синхронных измерений массы (ТГ), скорости изменения массы (ДТГ) и тепловых эффектов (ДТА) при нагреве порошковых проб составов п7 и п2 соответственно в динамической среде гелия.

Для состава п7 (рис. 4.1а), начиная с температуры $\sim 1250^\circ\text{C}$, кривая ТГ немонотонно отклоняется от горизонтальной линии вниз, что на фоне общего эндотермического эффекта на кривой ДТА является свидетельством начала протекания процессов сублимации. В исследованном температурном диапазоне процесс сублимации состоит как минимум из двух индивидуальных стадий потери массы, частично накладывающихся друг на друга. Значительное уменьше-

ние массы пробы наблюдается при температурах, превышающих 1367,6 и 1503,0°C. На ДТГ кривой можно отметить температуры, при которых скорость уменьшения массы максимальна: 1420,8 и 1513,7°C соответственно. Потеря массы образцом на первой стадии составила 1,17 %, на второй – 1,07 %. В общей сложности образец потерял 2,24 % массы в исследованном температурном диапазоне. При достижении температуры 1595°C измерение было досрочно остановлено из-за возникновения вероятности повреждения прободержателя прибора вследствие химического взаимодействия с продуктами сублимации.

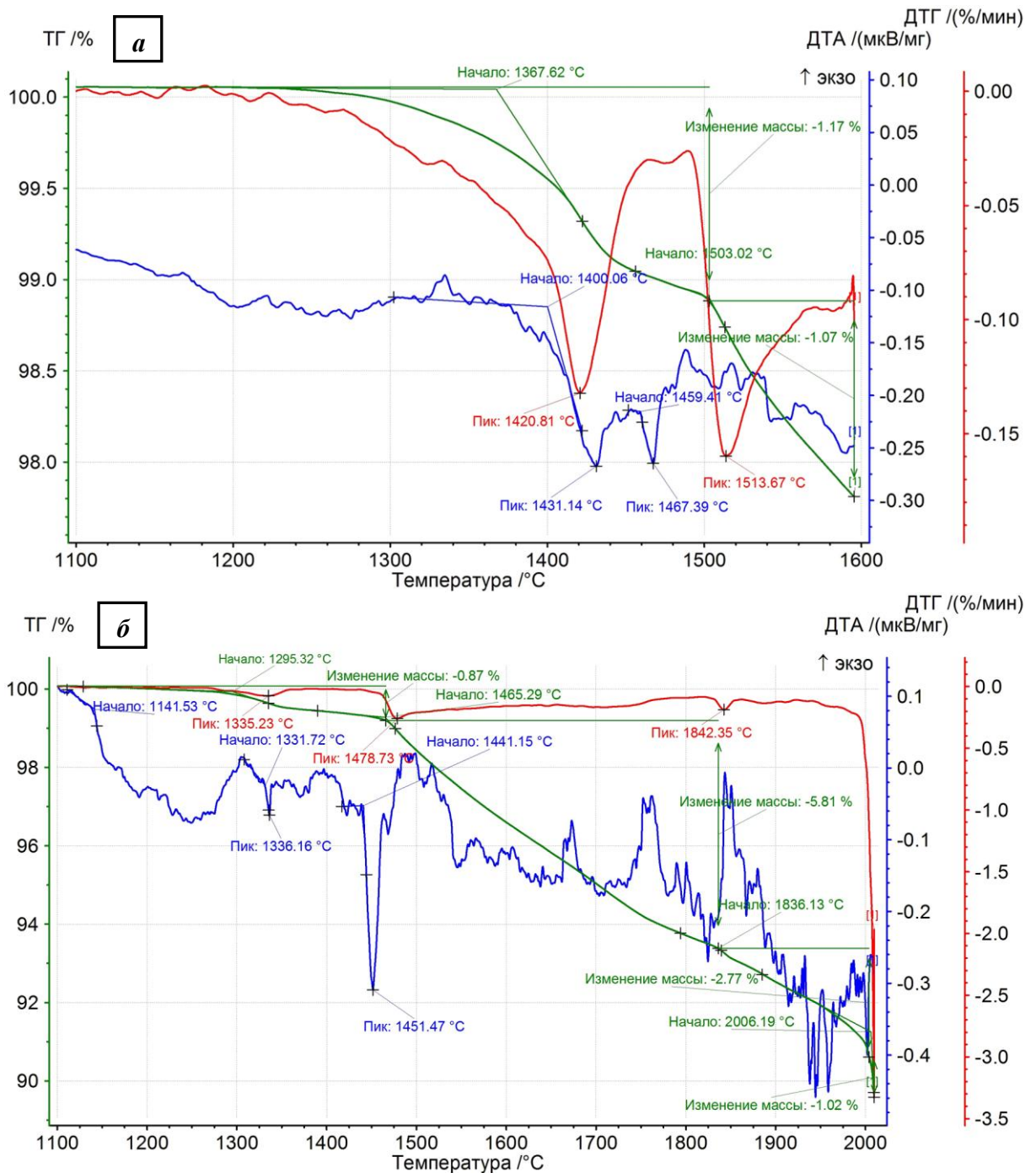


Рис. 4.1. Термограммы нагрева порошковых проб:

а – состав п7 в интервале 1100-1595°C, **б** – состав п2 в интервале 1100-2010°C

В табл. 4.1 приведены температуры насыщения и устанавливаемые при них значения давления паров кремния [158]. Видно, что при температурах $\sim 1300^\circ\text{C}$ давление насыщенного пара кремния составляет ~ 1 Па ($\sim 0,01$ мм. рт. ст.). Также известно, что диффузионное насыщение материалов из паровой фазы проходит достаточно интенсивно при давлении паров около ~ 1 Па [159, 160]. Следовательно, отмеченная выше потеря массы пробы п7 связана с возгонкой (сублимацией) кремния, возрастающей по мере увеличения температуры. Следует выделить, что газовая среда низкой плотности (гелий) будет способствовать увеличению скорости диффузии паров кремния и их осаждению на стенках тиглей и корзинке прободержателя прибора.

Табл. 4.1. Давление насыщенного пара кремния при различной температуре [158]

Давление пара, Па	0,01	0,1	1	10	100	200	500	1000	2000	5000
Температура, $^\circ\text{C}$	1092	1194	1313	1454	1621	1702	1798	1878	1963	2088

Сравнительный анализ ДТА-сигналов для базовой линии и исследуемой пробы позволил однозначно выделить два эндотермических эффекта, относящихся к структурно-фазовым превращениям в составе п7. Первый эндотермический эффект начинается при температуре $1400,1^\circ\text{C}$ (рис. 4.1а). Его пик приходится на температуру $1431,1^\circ\text{C}$. Следом идет второй эффект с началом при $1459,4^\circ\text{C}$ и пиком при $1467,4^\circ\text{C}$. Указанные эндотермические эффекты, вероятнее всего, свидетельствуют о физико-химических процессах, относящихся к образованию жидкой фазы, например, плавлению эвтектики (или эвтектик). Остальные эффекты на кривой ДТА, вероятнее всего, следует отнести к артефактам измерения.

Для состава п2 (рис. 4.1б), начиная с температуры $\sim 1250^\circ\text{C}$, кривая ТГ отклоняется от горизонтальной линии вниз, что на фоне общего эндотермического эффекта на кривой ДТА является свидетельством начала протекания процессов сублимации (кремния). В исследованном температурном диапазоне процесс сублимации состоит как минимум из четырех индивидуальных стадий потери массы, частично накладывающихся друг на друга. Значительное уменьшение массы пробы наблюдается при температурах, превышающих $1295,3$; $1465,3$; $1836,1$ и $2006,2^\circ\text{C}$. На ДТГ кривой можно отметить соответствующие температуры, при которых скорость уменьшения массы максимальна: $1335,2$; $1478,7$; $1842,4$ и $\sim 2010^\circ\text{C}$. Потеря массы на первой стадии составила $0,87\%$, на второй – $5,81\%$, на третьей – $2,77\%$ и на последней – $1,02\%$. В общей сложности состав п2 потерял $10,47\%$ массы в исследованном температурном диапазоне. При достижении температуры 2010°C измерение было досрочно остановлено из-за резкого увеличения скорости сублимации и возникновения высокой вероятности повреждения прободержателя прибора вследствие химического взаимодействия с продуктами сублимации.

Сравнительный анализ ДТА-сигналов для базовой линии и для исследуемой пробы позволил однозначно выделить два эндотермических эффекта, относящихся к структурно-

фазовым превращениям в составе п2. Первый эндотермический эффект начинается при температуре 1331,7°C (рис. 4.1б). Его пик приходится на температуру 1336,2°C. Следом идет второй эффект с началом при 1441,2°C и пиком при 1451,5°C. Указанные эндотермические эффекты, вероятнее всего, свидетельствуют о физико-химических процессах, относящихся к образованию жидкой фазы, например, плавлению эвтектики (или эвтектик). Другие обнаруженные сигналы на кривой ДТА требуют дополнительной проверки и могут быть просто артефактам измерения.

Осмотр измерительной ячейки после окончания исследования показал, что пары кремния осели как на стенки тиглей, так и на прободержатель, превратив ячейку в неразъемную конструкцию (тигли «приварились» к держателю). Измерения дальше проводить невозможно. Последующее травление держателя с целью его очистки привело к разрушению мест соединения термодержателя в результате коррозионных процессов от взаимодействия с кремнием. Работоспособность держателя полностью утрачена и восстановлению не подлежит. В связи с этим было решено, что продолжение синхронных термических исследований материалов в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 нецелесообразно.

Таким образом, выполненные исследования выявили следующие эффекты:

- сублимация (возгонка) кремния, начиная с температуры ~ 1250°C;
- два эндотермических эффекта в составе п7 с началом при температурах 1400,1 и 1459,4°C и пиками при 1431,1 и 1467,4°C соответственно;
- два эндотермических эффекта в составе п2 с началом при температурах 1331,7 и 1441,2°C и пиками при 1336,2 и 1451,5°C соответственно.

Указанные эндотермические эффекты, вероятнее всего, свидетельствуют о физико-химических процессах в материалах, относящихся к образованию жидких фаз, например, при плавлении кремния (1400,1-1431,1°C), при плавлении эвтектик в системе Si - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ (1331,7-1336,2°C, 1441,2-1451,5°C, 1459,4-1467,4°C). Другие обнаруженные сигналы на кривых ДТА требуют дополнительной проверки и могут быть просто артефактам измерений. Сублимация кремния, значительно возрастающая при увеличении температур, препятствует проведению дальнейших экспериментов с целью уточнения полученных данных.

Достоверное определение критических температур по фазовым диаграммам также невозможно из-за отсутствия в открытой литературе сведений о диаграмме состояния в псевдобинарной системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и тройной диаграммы в системе Si - Zr - Mo , за исключением малоинформативных изотермических разрезов при 1250°C [121] и 1600°C [122].

В предположении, что фаза ZrB_2 обладает высокой термодинамической устойчивостью по отношению к материалам системы Si - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и, учитывая выше приведенные сведения,

при определении критических температур пришлось руководствоваться бинарными фазовыми диаграммами для систем Si-Zr [152] и Si-Mo [161].

Таким образом, в исследуемых материалах системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 критическими температурами, определяющими возможность образования жидких фаз, необходимых для спекания порошковых композиций, формирования плотных покрытий и обеспечения эффекта самозалечивания, могут быть: температура плавления кремния (1414°C), температура плавления эвтектики в системе Si-ZrSi₂ (1370°C), температура плавления эвтектики в системе Si-MoSi₂ (1400°C), температура инконгруэнтного плавления фазы ZrSi₂ (1620°C). Вероятнее всего, также присутствует тройная эвтектика в системе Si-ZrSi₂-MoSi₂ с температурой плавления в интервале $1331,7$ - $1336,2^\circ\text{C}$ (по данным выполненных ДТА/ТГ измерений). Не исключается возможность наличия многокомпонентной эвтектики сложного состава.

4.2. Выбор связующего для шликерных суспензий

Для приготовления шликерных композиций используются различные по природе связующие вещества (дисперсионные среды). Они должны обладать тремя основными свойствами: устойчивостью к седиментации (оседанию) частиц дисперсной фазы (стадия нанесения), способностью образовывать прочные пленки после испарения растворителей (стадия сушки) и способностью к разложению с низкой долей остатка при термической обработке (стадия обжига).

В настоящей работе были исследованы следующие дисперсионные среды: 5% водный раствор поливинилового спирта, раствор коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате, дистиллированная вода с добавлением бентонита. Экспериментально установлено, что наиболее высокой седиментационной устойчивостью обладают суспензии на основе раствора коллоксилина, в которых частицы порошка системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 с размерами 6-8 мкм удерживаются во взвеси в течение не менее 12 ч. В остальных суспензиях происходит осаждение таких частиц уже через 30-35 мин.

Рациональное соотношение между долей связующего и наполнителя (порошки составов п2, п7, п9) в шликерных суспензиях определяли экспериментально. Оно зависит от способа нанесения шликера на поверхность изделия и составляет от 1:1 до 2:1 для раствора коллоксилина и воды с бентонитом, от 1,5:1 до 2,5:1 – для поливинилового спирта. Установлено, что для напыления (краскораспылителями типа КРУ-10) суспензий на основе раствора коллоксилина и воды их вязкость, определяемая по вискозиметру ВЗ-246, должна составлять 13-14 с, а для нанесения методами окунания или окраски – 15-16 с. Смачивающая способность и исходная вязкость поливинилового спирта ниже, чем у раствора коллоксилина, что приводит к необходимо-

сти использовать суспензии на их основе с вязкостью не менее 17-18 с при напылении и 19-20 с – при окунании или окрашивании.

На основании исследования физико-химических характеристик шликерных суспензий опытным путем определены рациональные режимы сушки. Ее рекомендуется проводить в сушильных шкафах при температуре 65-70°C на воздухе. После 3-5 минут на поверхности шликерного слоя образуется пленка, препятствующая испарению растворителя. Потеря массы образцом к этому времени достигает в зависимости от содержания связующего в шликере 18-30 % и масса практически стабилизируется. Но только через 25-30 минут поверхностная пленка приобретает оптимальную для дальнейшей работы с образцами толщину. Рациональные режимы сушки слоев толщиной 60-70 мкм на связке раствор коллоксилина составляют 30-35 мин, на поливинилового спирте и воде с бентонитом – 4,5-5 ч. При меньших выдержках возможно образование дефектов в формируемом покрытии в дальнейшем технологическом цикле (вакуумировании, обжиге). Использование вакуумной среды (1,3-2 Па) и увеличение температуры сушки до 90-95°C интенсифицирует процесс высушивания (~ на 35-40%).

Высушенные слои, нанесенные на УКМ из шликера на основе раствора коллоксилина, показали наивысшую механическую прочность в сравнении со слоями, нанесенными из суспензий на основе поливинилового спирта и воды с бентонитом.

Таким образом, на основе выполненных исследований по выбору дисперсионной среды для шликерных суспензий предпочтение было отдано раствору коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате. Раствор поливинилового спирта и дистиллированная вода с бентонитом могут применяться (и использовались в лабораторных исследованиях) как связующие с соответствующими временными ограничениями применения суспензий. Недостатком композиций на основе этих дисперсионных сред является длительное время сушки нанесенных слоев и их низкая механическая прочность, что затрудняет выполнение дальнейших операций.

Для выбора рациональных температурно-временных режимов термической обработки шликерных слоев при формировании покрытий необходимы данные по деструкции связующего в высушенном состоянии (температуры начала и окончания разложения, степень пиролиза). С этой целью были проведены исследования процессов деструкции раствора коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате с применением методов синхронного термического анализа (раздел 2.9.5).

На рис. 4.2 показаны результаты синхронных измерений массы (ТГ) и тепловых эффектов (ДСК) при нагреве раствора коллоксилина в интервале температур 25-1400°C в динамической среде гелия. Разложение пробы наблюдалось в интервале температур 120-700°C, причем область максимальной потери массы приходилась на температуры 125-175°C. Степень разложения пробы составила ~ 85-87 % (с учетом частичной возгонки при вакуумировании прибора

в процессе подготовки к исследованию в инертной атмосфере). Среди твердых продуктов деструкции обнаружен углерод (по данным РФА), а среди газообразных продуктов – оксиды углерода и азота, пары воды.

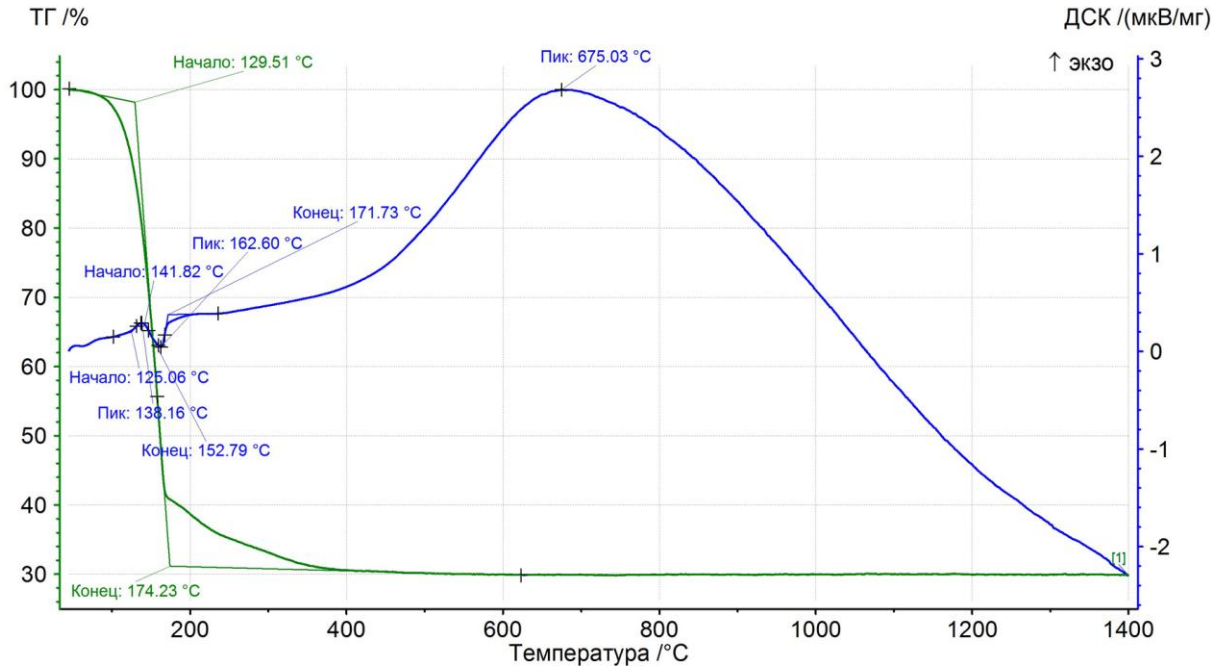


Рис. 4.2. Термограмма деструкции раствора коллоксилина

4.3. Исследование влияния среды обжига на формирование покрытий

Экспериментальные исследования по разработке технологического процесса формирования покрытий из шликерных суспензий осуществляли на образцах из углерод-керамического композиционного материала класса C_f/SiC производства АО «НИИГрафит» (г. Москва) с углеродными волокнами на основе гидратцеллюлозы (вискозы). Образцы имели вид квадратных пластин размером $20 \times 20 \times 8$ мм. Подготовку поверхности подложки, приготовление шликерных суспензий, нанесение и сушку шликерных слоев проводили в соответствии с установленными результатами исследований (раздел 4.2) и общими рекомендациями, указанными в разделе 2.5.

В качестве рабочей среды для термической обработки шликерных слоев на основе порошков составов п2, п7 и п9 были исследованы следующие варианты: вакуум с остаточным давлением 8-9 мПа, разреженная среда аргона с рабочим давлением 0,15-0,20 и 150-200 Па.

Установлено, что проведение обжига нанесенных слоев в вакууме и в атмосфере аргона при давлении в камере 0,008-0,009 и 0,15-0,20 Па соответственно в интервале температур 1550-1750°C не позволило сформировать качественных защитных покрытий на образцах из УКМ. Слои после указанной термообработки представляли собой пористые спеки с низкой когезионной прочностью и адгезионной связью с подложкой. Результаты выполненного РФА материалов несформировавшихся покрытий показали существенное отклонение их фазового состава от

состава исходных порошков, на основе которых готовились шликерные суспензии. Установлено значительное снижение количества (вплоть до полной утраты) фазы $ZrSi_2$ ($T_{пл} = 1620^\circ\text{C}$) и образование более тугоплавких силицидов, обогащенных цирконием, – $ZrSi$ ($T_{пл} = 2210^\circ\text{C}$) и Zr_5Si_3 ($T_{пл} = 2180^\circ\text{C}$). Наличие элементарного кремния не выявлено. Повышение тугоплавкости композиций наряду со снижением доли (или полным исчезновением) относительно легкоплавких компонентов (Si, $ZrSi_2$, эвтектики в системе Si- $ZrSi_2$ - $MoSi_2$) приводят к невозможности реализации механизмов жидкофазного спекания порошков и образования сплошного защитного слоя.

Расчет потерь кремния, проведенный по формуле (4.1) [71], показал, что скорость его сублимации в интервале температур 1300-1450 и 1620-1700 $^\circ\text{C}$ составляет $\sim 0,058$ - $0,558$ и $5,3$ - $10,4$ мг/(см 2 ·с) соответственно. При среднем удельном привесе образцов ~ 25 - 30 мг/см 2 за один технологический цикл формирования защитного слоя толщиной ~ 40 - 50 мкм указанные потери носят катастрофический характер, что проявляется в: (i) изменении фазового состава наносимого материала; (ii) вырождении (или существенном снижении доли) жидкой фазы, необходимой для смачивания и уплотнения тугоплавких фаз при спекании порошков; (iii) образовании дефектов в формируемом покрытии. К тому же, развитая удельная поверхность разработанных порошков, незначительное их количество, приходящееся на единицу поверхности образцов (толщина шликерного слоя в высушенном состоянии не превышает 60-70 мкм), резко интенсифицируют процессы сублимации при повышении температур в условиях давления разрежения. Инконгруэнтное плавление фазы $ZrSi_2$ при температуре 1620 $^\circ\text{C}$ по перитектической реакции (3.15) приводит к образованию твердой фазы β - $ZrSi$ и расплава (Si + Zr), состоящего из, ат. %: 75 Si и 25 Zr, что также способствует ускорению процессов сублимации кремния и обогащению силицидов цирконием.

$$\omega = 0,05833 \cdot p_0 \cdot \sqrt{\frac{M}{T}}, \quad (4.1)$$

где ω – скорость сублимации вещества, г/(см 2 ·с); p_0 – давление насыщенного пара, мм рт. ст.; M – относительная молекулярная масса, г/моль; T – температура, К.

Избежать значительных потерь кремния и обеспечить сохранность фазового состава наносимых материалов в формируемых покрытиях позволило проведение термической обработки в атмосфере аргона с рабочим давлением 150-200 Па. Указанные значения давлений выбраны, исходя из соображений, что интенсивная сублимация кремния будет наблюдаться, когда давление насыщенного пара станет выше, чем рабочее давление в камере. Согласно данным табл. 4.1 температуры насыщения, при которых давление паров кремния достигает значений 100 и 200 Па, составляют 1621 и 1702 $^\circ\text{C}$ соответственно. Это хорошо коррелирует с результатами наших исследований, выполненных методами синхронного термического анализа (раздел 4.1), и дан-

ными, полученными при формировании покрытий в среде аргона с давлением 150-200 Па (раздел 4.4). Более высокие рабочие давления аргона в настоящей работе не исследовались из-за возможных негативных последствий для используемого термического оборудования – повышение давления в камере приведет к увеличению конвективной составляющей нагрева и к росту тепловой нагрузки на стенки камеры печи СШВЭ.

4.4. Исследование влияния температуры обжига на формирование покрытий

Исследование влияния температуры обжига на процессы спекания порошков составов п2, п7, п9 и формирования на их основе защитных покрытий на УКМ проводили, начиная с температуры 1550°C, значительно превышающей температуры плавления эвтектик в системах Si-ZrSi₂ (1370°C), Si-MoSi₂ (1400°C), Si-ZrSi₂-MoSi₂ (1331,7-1336,2°C, 1441,2-1451,5°C, 1459,4-1467,4°C) и температуру плавления кремния (1414°C). Как видно из представленных в табл. 4.2 результатов экспериментов, спекание порошков в компактные слои (кроме состава п7) начинается при температурах, превышающих температуру плавления фазы ZrSi₂ на ~ 20 и 40°C для п2 и п9 соответственно. При этом образуются спеченные слои с матовой шероховатой поверхностью. Оплавление поверхности, сопровождаемое появлением легкого глянца, наблюдается при температурах, превышающих температуру плавления фазы ZrSi₂ на ~ 60 и 80°C для п2 и п9 соответственно.

При дальнейшем изложении результатов исследований применительно к покрытиям будем использовать условные обозначения: **П2**, **П7** и **П9** – покрытия, сформированные из шликерных слоев на основе гетерофазных порошков составов п2, п7 и п9 соответственно.

Сформировать покрытие на УКМ из порошка состава п7 в исследованном интервале температур нам не удалось. Это является следствием содержания в порошке высокой доли тугоплавких компонентов (ZrB₂, ZrSi, MoSi₂) по отношению к доле матрицы ZrSi₂, выступающей при спекании в роли жидкой фазы (табл. 3.15). Более высокие температуры обжига в настоящей работе не исследовались по причине отсутствия надлежащего термического оборудования. Поэтому порошок состава п7 был исключен из дальнейшего рассмотрения.

Типичные результаты структурных исследований (по данным СЭМ и ЭДС) поперечных шлифов покрытия П2 на образцах из C_f/SiC, сформированного по режиму обжига, указанному в табл. 4.2 ($T_{max} = 1680^\circ\text{C}$), представлены на рис. 4.3 в виде изображений микроструктур во вторичных электронах (*а, б, в*), отдельных рентгеновских карт распределения элементов (*д, е, ж, з*) и многослойного комбинированного изображения (*г*), созданного на основе совмещения электронного снимка (*а*) и рентгеновских карт (*д, е, ж, з*).

Методами СЭМ и ЭДС установлено, что структура покрытия П2 представлена теми же

составляющими, что и в исходном порошке п2 – матрица из $ZrSi_2$ с равномерно распределенными в ней частицами $MoSi_2$ и ZrB_2 . Отмечено увеличение линейных размеров зерен $MoSi_2$ при снижении их общего количества, что связано с процессами перекристаллизации (химической перегруппировки частиц фазы через жидкость), характерными для жидкофазного спекания порошков [162]. Учитывая, что растворимость $MoSi_2$ в фазе $ZrSi_2$ составляет ~ 5 мол. % [121], можно предположить следующее. При термической обработке шликерных слоев происходит: (i) растворение мелких частиц $MoSi_2$ в матрице $ZrSi_2$ (переход атомов с поверхности этих частиц в раствор); (ii) диффузия растворенных атомов в жидкости (расплаве) между поверхностями мелких и крупных частиц; (iii) отложение растворенного вещества на поверхности крупных частиц. В итоге более крупные зерна $MoSi_2$ растут за счет дисперсных, принимая более правильную (ограниченную) форму (рис. 4.3а,г,ж), обеспечивающую снижение удельной поверхности частиц и минимизацию их поверхностной энергии.

Табл. 4.2. Влияние температуры обжига на формирование шликерных покрытий из порошков на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 составов п2, п7, п9

№2	Максимальная температура обжига T_{max} , °C ²	Качественная оценка сформированного покрытия ³		
		П2	П7	П9
1	1550	–	–	–
2	1580	–	–	–
3	1610	–	–	–
4	1640	0	–	–
5	1660	0	–	0
6	1680	+	–	0
7	1700	+	–	+
8	1725	+	–	+
9	1750	+	–	+

Кроме указанных соединений в структуре исследуемого покрытия П2 также присутствует значительное количество высокодисперсных частиц ZrC с линейными размерами в пределах 1-2 мкм (рис. 4.3б). Данные частицы являются результатом физико-химического взаимодействия $ZrSi_2$ с углеродом, образующимся при деструкции (пиролизе) связующего в процессе термической обработки шликерных слоев, а также в результате диффузии атомов С из подложки.

Результаты послойного РФА покрытия П2, приведенные ниже в совокупности с результатами РФА других покрытий (табл. 4.3), хорошо коррелируют с представленными данными СЭМ и ЭДС.

² Обжиг осуществляли по режиму: нагрев в вакууме при остаточном давлении 8-9 мПа до температуры 180°C со скоростью 10 °C/мин, затем – до 800°C со скоростью 30 °C/мин с промежуточными изотермическими выдержками при 180°C, 15 мин и 700°C, 10 мин, а далее – в атмосфере аргона с рабочим давлением 150-200 Па вплоть до T_{max} со скоростью 50 °C/мин и изотермической выдержкой при T_{max} в течение 0 мин; охлаждение – вместе с водоохлаждаемой печью в атмосфере аргона с давлением 150-200 Па.

³ Условные обозначения: « – » – покрытие не сформировалось (осыпается); « 0 » – спекание без оплавления поверхности; « + » – спекание с оплавлением поверхности.

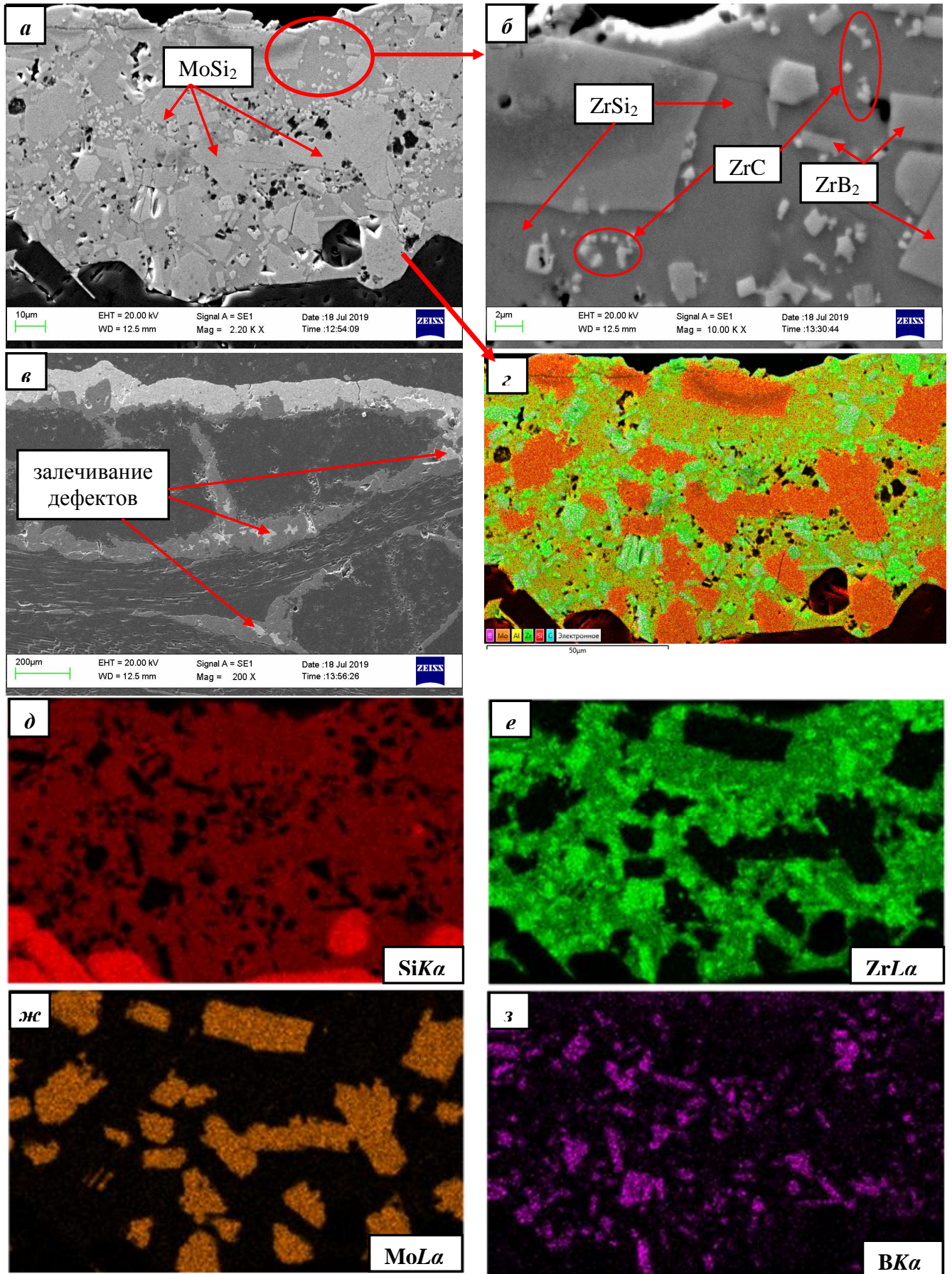
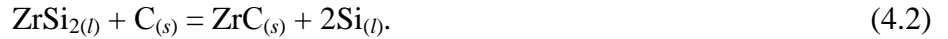


Рис. 4.3. Микроструктура (а, б, в), комбинарованное изображение (г) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении (д, е, ж, з) в покрытии П2 на C_f/SiC

Взаимодействие в системе $ZrSi_2$ -C при температурах свыше 1620°C суммарно описывается следующим уравнением (4.2):

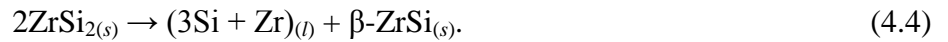


Химическое превращение (4.2) следует трактовать как материальный баланс процессов, протекающих в рассматриваемой реакционной системе. Для согласования с реакциями много-стадийного процесса удвоим коэффициенты в уравнении (4.2):



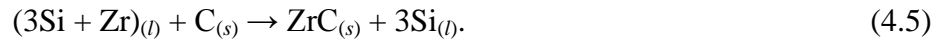
Тогда предлагаемая нами схема протекания взаимодействия включает следующие стадии (по аналогии с взаимодействием в системе $ZrSi_2$ - $ZrSiO_4$ (раздел 3.4.4)):

1. Инконгруэнтное плавление $ZrSi_2$ при температуре 1620°C по перитектической реакции (4.4):



2. Протекание двух взаимно обуславливающих процессов:

2.1. Химическое взаимодействие циркония из расплава $(3Si + Zr)$ с углеродом:



Сравнительный анализ значений относительных электроотрицательностей по Л.К. Полингу для атомов углерода, кремния и циркония (2,55, 1,90 и 1,33 соответственно) показывает, что химическое сродство циркония к углероду значительно выше, чем у кремния, что и предопределяет протекание реакции (4.5).

2.2. Конгруэнтное растворение β - $ZrSi$ в расплаве $(3Si + Zr)$, вызванное его обогащением кремнием, высвобожденным по реакции (4.5):



Одновременно с растворением β - $ZrSi$ будет происходить дальнейшее взаимодействие циркония из расплава $(Si + Zr)$ с углеродом, которое при полном протекании реакции (4.6) правомерно записать:



Реакции (4.5) и (4.7) суммарно приводят к образованию 2 моль ZrC и 4 моль Si , т.е. их результат эквивалентен уравнению материального баланса (4.3) и, соответственно, (4.2). Полное протекание реакций (4.5), (4.6) и (4.7) происходит при мольном соотношении исходных фаз $ZrSi_2:C = 1:1$.

Элементарный кремний по данным СЭМ, ЭДС и РФА в покрытии П2 не обнаружен, что, вероятно, связано с его сублимацией при высоких температурах в условиях давления разрежения.

Приведенная на рис. 4.3в микроструктура иллюстрирует возможность инфильтрации жидкой фазы покрытия П2 в весьма глубокие (до 700-800 мкм) несплошности и трещины SiC -

матрицы УКМ (эффект залечивания дефектов подложки материалом покрытия). С другой стороны, на микроструктурах, представленных на рис. 4.3а,б, прослеживается наличие в покрытии незначительного количества несплошностей и пустот, имеющих, по нашему мнению, разную природу. Пустоты правильной формы (с огранкой) – это следствие выкрашивания дисперсных частиц при изготовлении поперечных шлифов. Несплошности и пустоты округлой формы – это результат неполного уплотнения структуры при спекании вследствие снижения доли жидкой фазы в результате образования вторичной тугоплавкой фазы ZrC ($T_{пл} = 3490 \pm 50^\circ C$) и сублимации кремния.

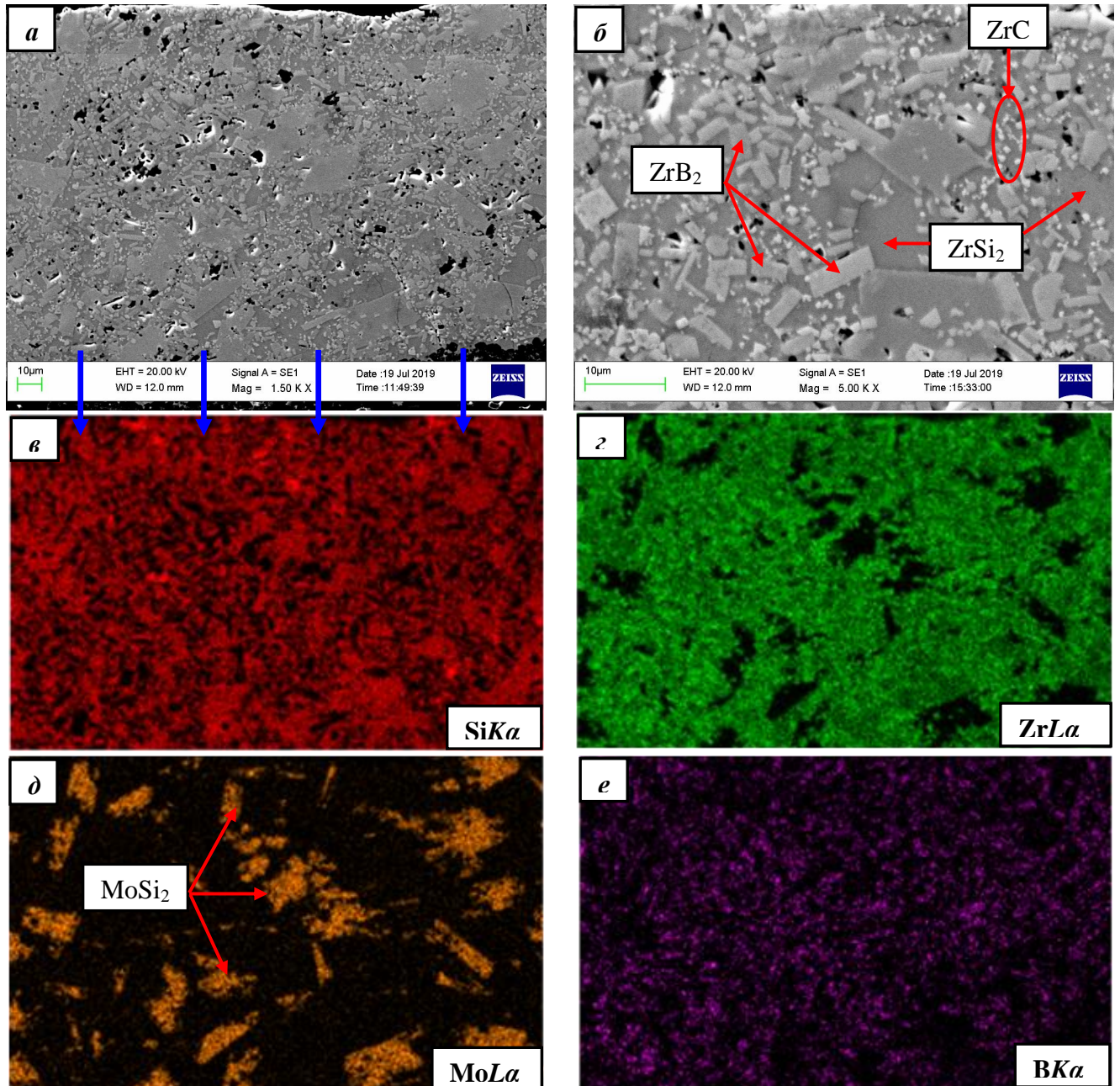


Рис. 4.4. Микроструктура (а, б) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении (в, г, д, е) в покрытии П9 на C_f/SiC

Результаты структурных исследований (по данным СЭМ, ЭДС и РФА) покрытия П9 на

образцах из C_f/SiC , сформированного по режиму обжига, указанному в табл. 4.2 ($T_{max} = 1700^\circ C$), качественно аналогичны рассмотренным выше. Структура покрытия П9, также как и П2, представлена первичными фазами $ZrSi_2$, $MoSi_2$, ZrB_2 и вторичной фазой ZrC . Типичные результаты выборочно представлены на рис. 4.4 и в табл. 4.3.

Для компенсации потерь кремния в результате сублимации при термической обработке в условиях давления разрежения и увеличения сплошности формируемых покрытий выполнены дополнительные исследования по нанесению поверх высушенного слоя шликера на основе порошка состава П2 / П9 тонкого слоя шликера из порошка элементарного кремния с последующим обжигом полученных композиций по тем же режимам, что и без слоя кремния. При дальнейшем изложении результатов исследований применительно к покрытиям будем использовать условные обозначения: **П2 + Si** и **П9 + Si** – покрытия, сформированные из шликерных слоев на основе гетерофазных порошков составов П2 и П9 соответственно с дополнительным слоем кремниевого шликера.

Типичные результаты структурных исследований (по данным СЭМ и ЭДС) поперечных шлифов покрытия П9 + Si на образцах из C_f/SiC , сформированного по режиму обжига, указанному в табл. 4.2 ($T_{max} = 1700^\circ C$), приведены на рис. 4.5. Здесь представлены изображения микроструктур во вторичных электронах (*a*, *б*), отдельные рентгеновские карты распределения элементов (*г*, *д*, *е*) и многослойное комбинированное изображение (*в*), созданное на основе совмещения электронного снимка (*a*) и рентгеновских карт (*г*, *д*, *е*).

Методами СЭМ и ЭДС установлено, что покрытия с дополнительным слоем кремниевого шликера имеют сплошную (беспористую) структуру, представленную матрицей из $ZrSi_2$ с равномерно распределенными в ней частицами $MoSi_2$ и ZrB_2 . Характерной отличительной чертой покрытий П2 + Si и П9 + Si является присутствие в их структуре элементарного кремния Si в виде прослоек между слоями матрицы из $ZrSi_2$, а также прослоек из дисперсных частиц $ZrSi_2$ в матрице из кремния, напоминающих собой структуру эвтектического типа (рис. 4.5б). Кроме указанных структурных составляющих в покрытиях также обнаружены дисперсные частицы SiC, формирование которых происходит в результате химического взаимодействия кремния с углеродом, образующимся при деструкции (пиролизе) связующего в процессе термической обработки шликерных слоев, а также в результате диффузии атомов C из подложки. Высокодисперсные частицы ZrC в покрытиях с дополнительным слоем кремниевого шликера не найдены. По-видимому, в условиях наличия избыточного кремния химическое равновесие реакции (4.5) в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна сдвигается в левую сторону (в сторону исходных компонентов), препятствуя взаимодействию в системе Zr-C.

Результаты послойного РФА покрытий П2 + Si и П9 + Si, приведенные в табл. 4.3, хорошо коррелируют с представленными данными.

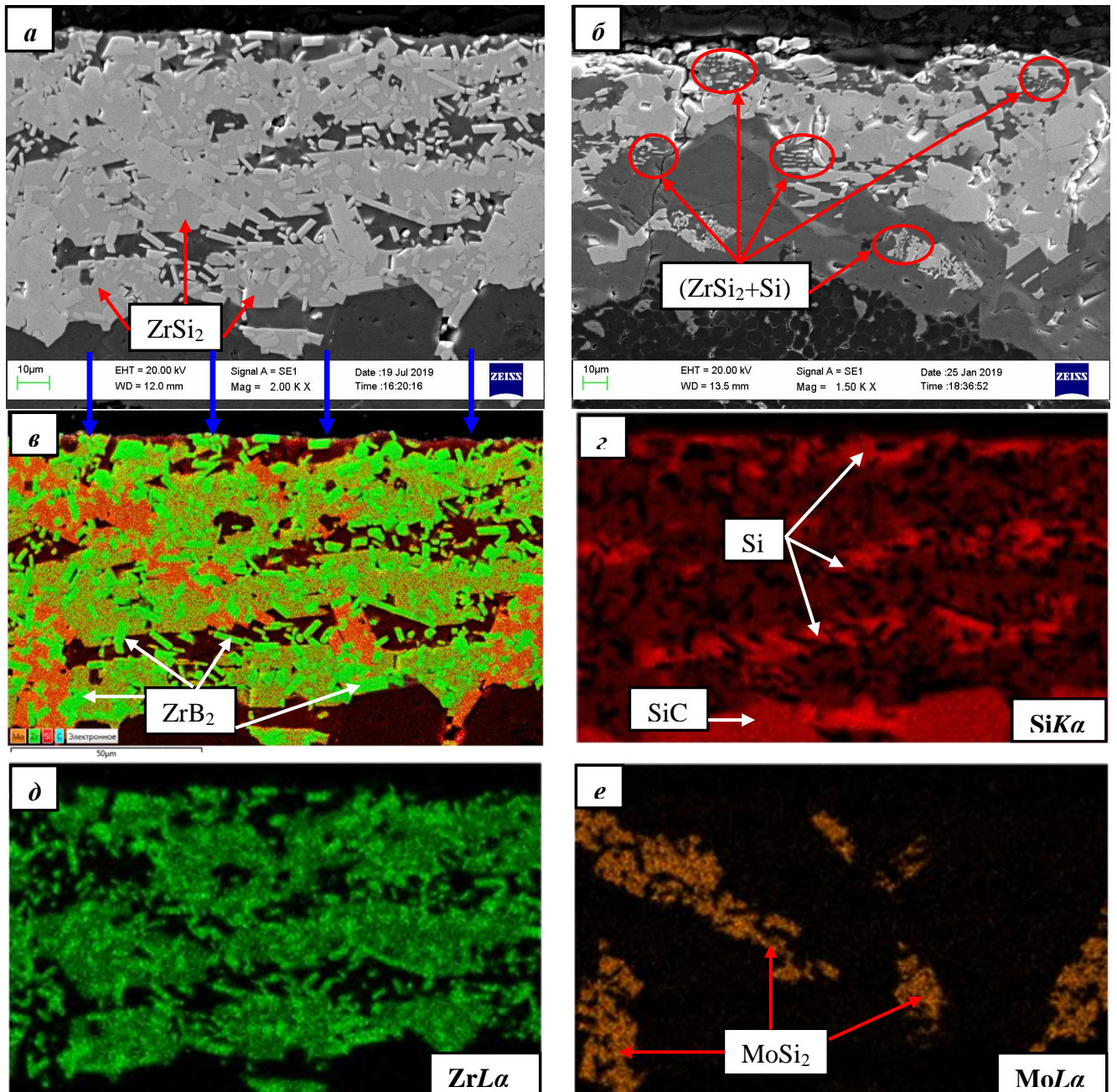


Рис. 4.5. Микроструктура (а, б), комбинированное изображение (в) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении (г, д, е) в покрытии П9 + Si на C_f/SiC

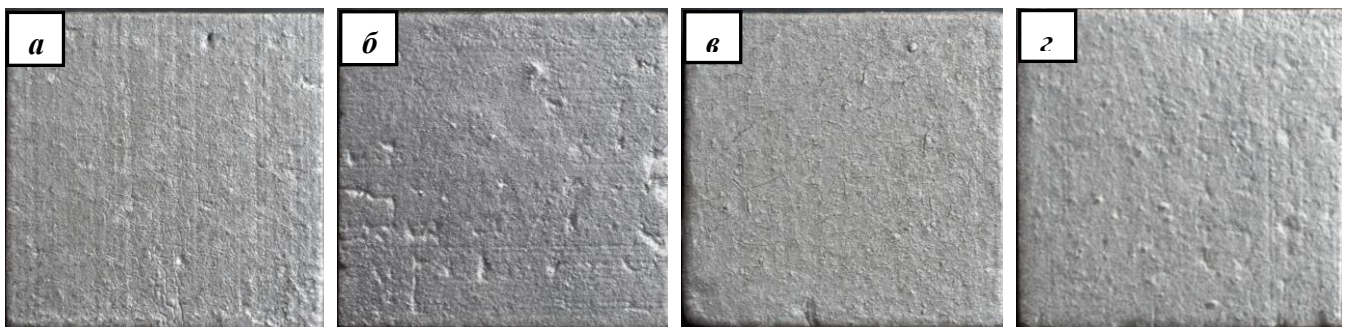


Рис. 4.6. Внешний вид образцов из C_f/SiC композита со сформированными покрытиями на основе систем ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и Si-ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂: а – П2, б – П2 + Si, в – П9, г – П9 + Si

Внешние макроструктурные характеристики сформированных покрытий можно увидеть из фотографий при увеличении $\times 5$ - $\times 6$ крат, приведенных на рис. 4.6.

Отличительной особенностью дифрактограмм, снятых с поверхности покрытий, является существенное увеличение (в несколько раз) интенсивности 4-х наиболее ярких рефлексов по сравнению с интенсивностью остальных линий. После проведения полного качественного РФА удалось установить, что эти рефлексы точно совпадают по межплоскостным расстояниям с линиями фазы $ZrSi_2$ с параметрами элементарной ячейки $a = 0,3706$ нм, $b = 1,4735$ нм, $c = 0,3672$ нм. Эти рефлексы с межплоскостными расстояниями равными $d = 0,73675$; $0,36837$; $0,24558$; $0,18419$ нм относятся к группе линий $ZrSi_2$ с кристаллографическими индексами $(h k l)$ вида $(0 2n 0)$, а именно: $(0 2 0)$, $(0 4 0)$, $(0 6 0)$, $(0 8 0)$. Таким образом, из данных рентгеноструктурного анализа с высокой достоверностью можно предположить, что за счет слоистой структуры покрытий произошла ориентация кристаллов $ZrSi_2$ по базисным плоскостям $(0 2n 0)$. Полученные результаты о текстуре покрытий подтверждаются при исследовании микроструктур их поверхности методом СЭМ и ЭДС.

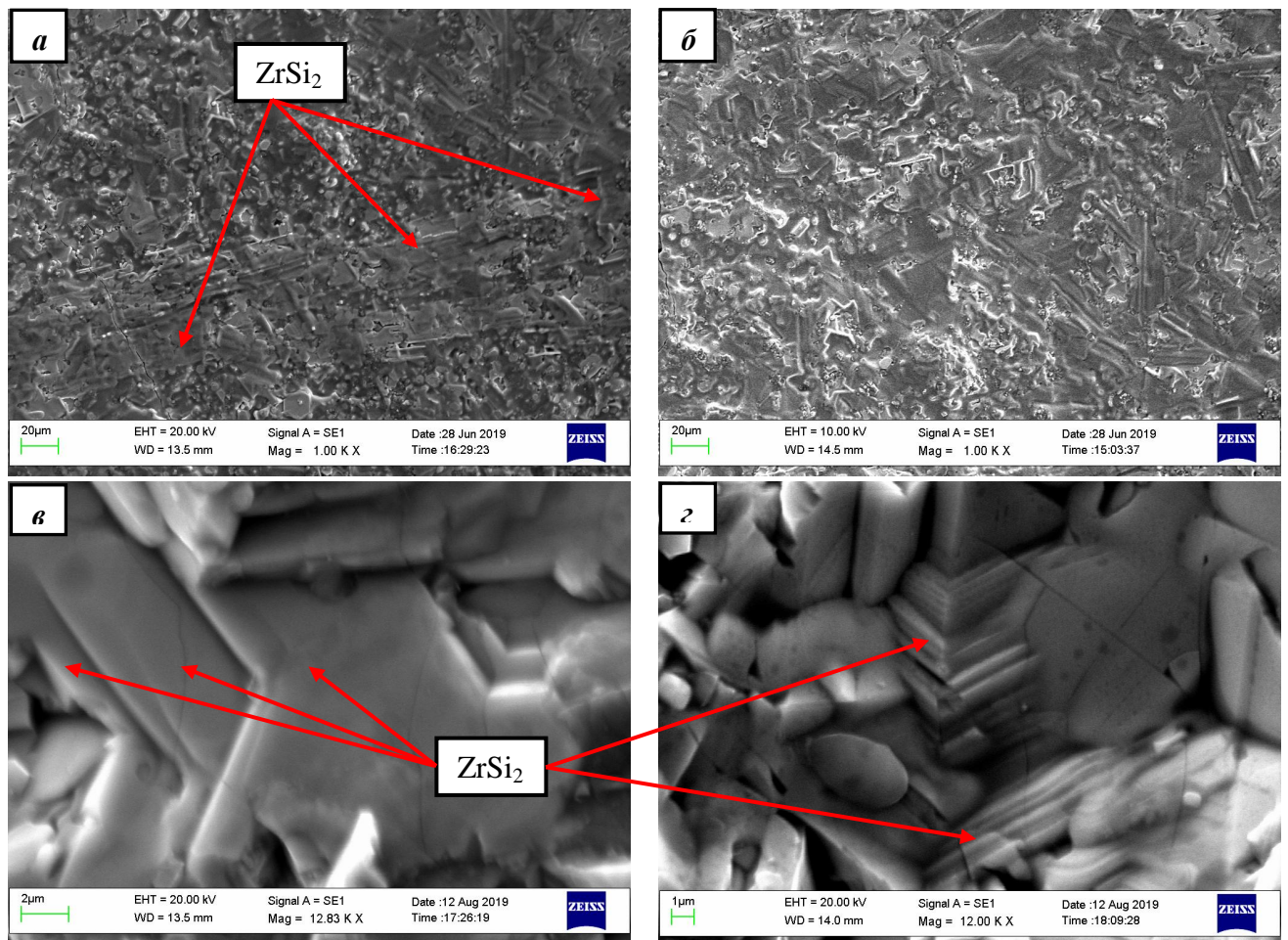


Рис. 4.7. Микроструктура поверхностного слоя покрытия П9 + Si (*а, б*) и излома покрытия П9 (*в, г*), сформированных на C_f/SiC композите

На фотографиях микроструктуры поверхности покрытия П9 + Si, приведенных на рис. 4.7а,б, хорошо видны области преимущественной планарной кристаллизации $ZrSi_2$, которые контрастируют с хаотически ориентированными мелкими кристаллами других фазовых составляющих. При изучении излома покрытия П9 выявлены пластинчатые микрокристаллы $ZrSi_2$ (рис. 4.7в,г), типичные для микроструктур всех исследуемых покрытий. Из рис. 4.7в хорошо видны пластины $ZrSi_2$, которые обнажились после послойного разрушения покрытия. На рис. 4.7г пластинчатая структура $ZrSi_2$ в виде тонких соединенных в пачки кристаллов проявляется на изломе покрытия.

Для выявления возможной преимущественной ориентировки микрокристаллов $ZrSi_2$ в плоскости образца были выполнены дифрактометрические исследования в различных направлениях под углами 45 и 90° по отношению к первоначальной ориентации образцов (0°), а также послойный РФА образцов после сошлифовки поверхностного слоя на контролируемую глубину (табл. 4.3). Эти исследования показали, что при изменении ориентировки образцов под разными углами в плоскости покрытия интенсивность текстурных рентгеновских дифракционных максимумов не изменяется. Послойный анализ также показал, что в верхних и нижележащих слоях преимущественная ориентировка кристаллов $ZrSi_2$ сохраняется, а некоторое различие в зафиксированных рентгенограммах объясняется изменением количественного соотношения фаз.

Табл. 4.3. Фазовый состав покрытий на C_f/SiC композите по результатам экспертной количественной оценки

Покрытие	Исследуемая область покрытия при съемке дифрактограммы	Содержание фаз, мас. %					
		$ZrSi_2$ (Cmcm)	ZrB_2 (P6/mmm)	ZrC (Fm-3m)	$MoSi_2$ (I4/mmm)	Si (Fd-3m)	SiC (6H)
П2	ориентация 0°	37,6	23,7	10,1	28,6	-	-
	ориентация 90°	30,2	24,9	12,5	32,4	-	-
	ориентация 45°	29,7	21,0	10,8	38,5	-	-
	после шлифовки на глубину 50-55 мкм, ориентация 45°	26,7	23,8	11,7	37,8	-	-
П2 + Si	ориентация 0°	39,0	35,5	-	3,1	21,2	1,2
	после шлифовки на глубину 60-65 мкм, ориентация 45°	26,9	32,5	-	20,9	18,6	1,1
П9	ориентация 0°	16,7	46,8	14,9	21,6	-	-
	после шлифовки на глубину 35-40 мкм, ориентация 0°	22,5	46,6	12,2	18,7	-	-
П9 + Si	ориентация 0°	31,8	40,6	-	13,1	4,5	следы
	ориентация 45°	33,4	39,0	-	22,1	5,5	следы
	после шлифовки на глубину 40-45 мкм, ориентация 45°	30,3	39,9	-	25,6	4,2	следы

К сожалению, из-за преимущественной ориентации кристаллов $ZrSi_2$ количественный РФА с точностью 2-3 мас. % выполнить не удалось. Линии, соответствующие ориентированным плоскостям имеют слишком большую интенсивность по отношению к другим линиям на дифрактограммах. Как видно из приведенных микроструктур (рис.4.7в,г) размеры ориентированных пластин $ZrSi_2$ могут быть более 10×10 мкм в плоскости ориентировки, что вносит существенные ошибки при расчете структурных амплитуд. Количественную оценку фазовых составляющих выполняли в ручном режиме с использованием метода корундовых чисел. Этот метод позволил с достаточно высокой достоверностью определить соотношение всех выявленных фаз, за исключением $ZrSi_2$. Количество дисилицида циркония находили с учетом соотношения между интенсивностями текстурных рефлексов на экспериментальных дифрактограммах и соответствующих интенсивностей линий эталонной рентгенограммы (эталон базы PDF-2 #010-70-8990, орторомбическая пространственная группа $Cmcm$ (но. 63)), что, безусловно, вносит наибольшую систематическую погрешность в результаты анализа. Полученные данные качественного и условного количественного РФА приведены в таблице 4.3. Результаты РФА хорошо согласуются с выше изложенными данными СЭМ и ЭДС, что подтверждает правильность сделанных выводов относительно наличия фазы ZrC в покрытиях П2 и П9 на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 и ее отсутствия в покрытиях П2 + Si и П9 + Si на основе системы Si - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 .

Таким образом, на примере рассмотренных покрытий видно, что условия кристаллизации жидких фаз при проведении термической обработки шликерных слоев способствуют планарной ориентации определенных кристаллографических направлений. Аналогичные явления мы наблюдали ранее [163] при исследовании покрытий стеклокристаллического класса, нанесенных на металлические подложки. Такой неожиданный эффект преимущественной ориентации кристаллов в покрытиях может быть связан с особенностями распределения теплового поля на стадии охлаждения и/или с особыми условиями образования соединений с планарным расположением в покрытиях.

4.5. Исследование влияния режима нагрева и охлаждения на формирование покрытий

С учетом результатов выполненных экспериментальных исследований, изложенных в разделах 4.1-4.4 диссертации, основные требования к режиму нагрева/охлаждения при формировании покрытий методом наплавления шликерных слоев на УКМ заключаются в следующем:

- необходимость реализации низкой скорости нагрева в интервале температур 120 - 700°C – для обеспечения ламинарного режима истечения продуктов пиролиза связующего (раствора коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате) и исключения возможности нару-

шения сплошности шликерного слоя в результате образования пузырей, разрывов, рыхлостей и других дефектов при интенсивном выделении газов;

- необходимость реализации высокой скорости нагрева/охлаждения в интервале температур $1300^{\circ}\text{C} - T_{max} - 1300^{\circ}\text{C}$ и минимизации времени изотермической выдержки при T_{max} – для снижения потерь кремния в результате сублимации в условиях давления разрежения, ограничения диффузии атомов углерода из подложки в покрытие и обеспечения минимально возможного изменения фазового состава наплавляемого материала. Снижение доли легкоплавких фаз (Si , ZrSi_2) приводит к увеличению доли исходных тугоплавких фаз (ZrB_2 , MoSi_2) и образованию вторичных тугоплавких фаз (ZrC/SiC , ZrSi , Zr_5Si_3), что отражается на полноте прохождения процессов жидкофазного спекания (перемещение частиц под действием капиллярных сил, перекристаллизация тугоплавких фаз), влияющих на степень сплошности структуры получаемого покрытия.

Выполненные параметрические исследования в технологическом цикле формирования покрытий позволили экспериментально установить наиболее **рациональный режим термической обработки** шликерных слоев на основе систем $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, $\text{Si-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, обеспечивающих получение на УКМ качественных защитных покрытий с высокой степенью сплошности структуры. Режим включает: нагрев образцов с нанесенными слоями в вакууме при остаточном давлении 8-9 мПа до температуры 180°C со скоростью 10°C/мин , затем – до 800°C со скоростью 30°C/мин с промежуточными изотермическими выдержками при 180°C , 15 мин и 700°C , 10 мин, а далее – в атмосфере аргона с рабочим давлением 150-200 Па вплоть до $T_{max} = 1680\text{-}1700^{\circ}\text{C}$ со скоростью $50\text{-}55^{\circ}\text{C/мин}$ и изотермической выдержкой при T_{max} в течение 10-15 с. Охлаждение образцов осуществляется в рабочей камере при давлении аргона 150-200 Па по режиму: в интервале температур $T_{max}\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ – с максимально возможной для используемого термического оборудования скоростью, а далее ($1300\text{-}20^{\circ}\text{C}$) – без ограничений.

Следует отметить, что нагрев образцов в интервале температур $20\text{-}800^{\circ}\text{C}$ целесообразнее осуществлять в вакууме, нежели в разреженной среде аргона. Это объясняется повышением в вакууме давления насыщенных паров продуктов пиролиза коллоксилина, что приводит к увеличению степени деструкции связующего в интервале температур $\sim 120\text{-}180^{\circ}\text{C}$. По этой причине нагрев на начальном этапе термической обработки проводится медленно – со скоростью 10°C/мин (для снижения скорости истечения продуктов термической деструкции) и с изотермической выдержкой при 180°C (для увеличения полноты процесса пиролиза на начальном этапе термообработки). При проведении термической обработки в разреженной атмосфере аргона выход продуктов деструкции сдвинется в область больших температур, что приведет к необходимости снижения скорости нагрева в интервале $180\text{-}800^{\circ}\text{C}$ и, как следствие, к увеличению суммарного времени процесса термообработки.

Апробацию разработанного технологического процесса формирования покрытий на основе систем $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$, $Si-ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ проводили на образцах из углерод-керамического композиционного материала класса C_f/SiC производства АО «НИИГрафит» (г. Москва) с углеродными волокнами на основе гидратцеллюлозы, а также на образцах из углерод-углеродных композиционных материалов класса C_f/C производства ООО «УКМ СИНТЕЗ» (г. Москва) с углеродными волокнами на основе гидратцеллюлозы и АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково) с углеродными волокнами на основе полиакрилонитрила (ПАН). Получены положительные результаты.

На рис. 4.8 представлены типичные микроструктуры покрытия П2, сформированного на C_f/C композите по рациональному режиму термической обработки. Видно, что между подложкой и основным слоем покрытия образуется промежуточный слой толщиной 2-3 мкм, представленный карбидом кремния SiC . Данный слой частично обеспечивает выполнение барьерно-компенсационных функций – препятствует процессам встречной диффузии в системе «УКМ – покрытие» и нивелирует напряжения, возникающие из-за разности КТЛР покрытия и подложки. В окрестности поверхностного слоя композита отмечено частичное силицирование межфиламентного пространства с инфильтрацией компонентов покрытия.

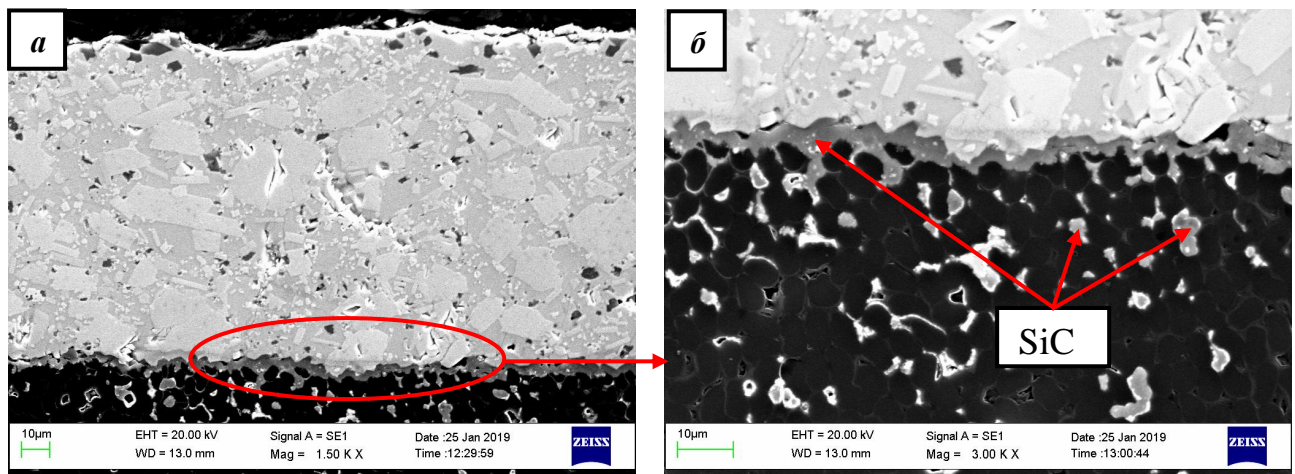


Рис. 4.8. Микроструктура покрытия П2, сформированного на C_f/C композите по рациональному режиму термической обработки шликерных слоев

Результаты исследований представлены в работах [164-167].

В соответствии с разработанным технологическим процессом на экспериментальных образцах из углерод-керамического композиционного материала класса C_f/SiC производства АО «НИИГрафит» (г. Москва) с углеродными волокнами на основе гидратцеллюлозы были сформированы покрытия П2, П2 + Si, П9 и П9 + Si для исследований их жаростойкости при $1650^\circ C$ на воздухе и работоспособности в скоростных высокоэнтальпийных потоках воздушной плазмы.

4.6. Заключение по главе 4

1. Выполнены синхронные термические измерения в режимах дифференциального термического и термогравиметрического анализов порошков в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 составов п2 и п7 в интервале температур 20-2010 и 20-1595°C соответственно в динамической среде гелия. Установлены следующие эффекты: сублимация кремния при температурах свыше 1250°C; два эндотермических эффекта в порошке п2 с началом при 1331,7 и 1441,2°C и пиками при 1336,2 и 1451,5°C соответственно; два эндотермических эффекта в порошке п7 с началом при 1400,1 и 1459,4°C и пиками при 1431,1 и 1467,4°C соответственно.

2. Обоснован выбор связующего для приготовления шликерных суспензий с наполнителями из порошков в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 – раствор коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа в динамической среде гелия установлено, что термическая деструкция связующего происходит в интервале 120-700°C, причем область максимального пиролиза приходится на 125-175°C. Степень деструкции связующего составляет ~ 85-87 %.

3. Проведены параметрические исследования в технологическом цикле формирования покрытий на УКМ класса C_f/SiC с применением технологии шликерно-обжигового наплавления порошковых композиций в системах $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 и Si - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 в диапазоне температур 1550-1750°C в вакууме при остаточном давлении 8-9 мПа и в атмосфере аргона при давлении 0,15-0,20 и 150-200 Па.

4. Выявлены особенности структурообразования и морфологии формируемых защитных покрытий. Покрытия, нанесенные из порошков системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 , наряду с первичными фазами содержат 11-14 мас.% вторичной фазы ZrC , представленной высокодисперсными частицами с линейным размером в пределах 1-2 мкм. Фазовый состав покрытий в системе Si - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 качественно не отличается от наносимых материалов, однако в их структуре содержится значительное количество эвтектики ($Si + ZrSi_2$), определяющей повышенную сплошность покрытий и способность к самозалечиванию дефектов.

5. Разработан и апробирован технологический процесс формирования на УКМ классов C_f/SiC и C_f/C тонкослойных защитных покрытий на основе систем $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 и Si - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 методом шликерно-обжигового наплавления. Рациональный режим термообработки включает нагрев образцов с нанесенными слоями в вакууме при остаточном давлении 8-9 мПа до температуры 180°C со скоростью 10 °C/мин, затем – до 800°C со скоростью 30 °C/мин с промежуточными изотермическими выдержками при 180°C, 15 мин и 700°C, 10 мин, а далее – в атмосфере аргона с рабочим давлением 150-200 Па вплоть до $T_{max} = 1680$ -1700°C со скоростью 50-55 °C/мин и изотермической выдержкой при T_{max} в течение 10-15 с. Охлаждение образцов

осуществляется в рабочей камере при давлении аргона 150-200 Па по режиму: в интервале температур T_{max} -1300°C – с максимально возможной для термического оборудования скоростью, а далее (1300-20°C) – без ограничений.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ИЗ УКМ С ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

5.1. Кинетика и механизм окисления образцов с покрытиями при 1650°C на воздухе

Исследование жаростойкости разработанных покрытий при 1650°C на воздухе проводили на образцах из углерод-керамического композиционного материала класса C_f/SiC производства АО «НИИГрафит» (г. Москва) с углеродными волокнами на основе гидратцеллюлозы (вискозы). Образцы имели вид квадратных пластин размером 20×20×8 мм.

Кинетические кривые окисления покрытий при 1650°C представлены на рис. 5.1а в виде зависимостей удельного привеса (изменение массы на единицу площади поверхности) образцов q от времени испытаний t . Здесь маркерами показаны экспериментальные данные, а сплошными кривыми – результаты их аппроксимации с использованием степенной зависимости [136]:

$$q = a \cdot \ln(b \cdot t + 1), \quad (5.1)$$

где a – масштабный коэффициент, b – постоянная времени, [1/ t].

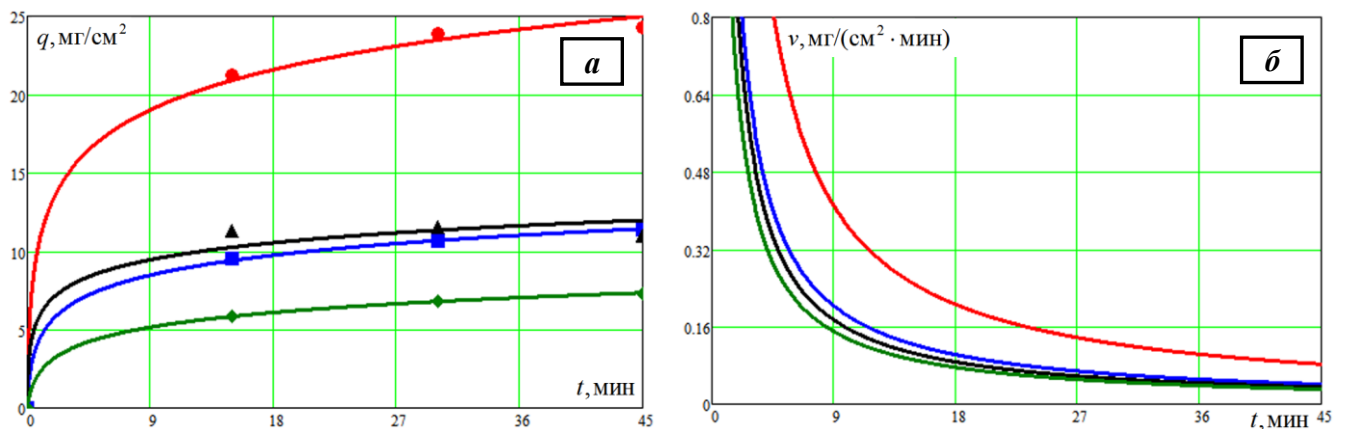


Рис. 5.1. Кинетические кривые окисления покрытий на C_f/SiC композите при 1650°C (а) и соответствующие им скорости окисления (б):

— П2 — П2 + Si — П9 — П9 + Si

Полученные при аппроксимации экспериментальных данных значения параметров a , b и коэффициента корреляции Пирсона r для каждого покрытия представлены в табл. 5.1. Там же приведены опытные данные удельных привесов образцов q_{Σ} после трех термоциклов по режиму 20→1650→20°C с изотермической выдержкой при 1650°C в течение 15 мин. Видно, что кинетика окисления компактов достоверно описывается ($r = 0,988-1$) логарифмическим законом главным образом с постоянной времени $4 < b < 20 \text{ мин}^{-1}$, что указывает на более интенсивное торможение роста образующейся оксидной пленки с течением времени, чем при степенном

законе. Минимальный итоговый удельный привес q_{Σ} наблюдается у покрытия П2 + Si, о чем дополнительно свидетельствует наименьшее значение постоянной времени b .

Табл. 5.1. Характеристики кинетики окисления покрытий на C_f/SiC композите при 1650°C

Покрытие	q_{Σ} , мг/см ²	a	b	r	$t_{1/2}$, мин	$\nu_{\text{ср}}$, мг/(см ² ·мин)	
						этап I	этап II
П2	10,963	1,569	45,877	0,988	0,969	6,181	0,136
П2 + Si	7,311	1,384	4,475	1	2,955	1,243	0,087
П9	24,295	3,718	18,373	0,999	1,512	8,263	0,287
П9 + Si	11,375	1,848	10,76	1	1,954	2,924	0,133

На рис. 5.1б показано изменение во времени скоростей окисления образцов с покрытиями. Видно, что в начальный момент окисления скорости максимальны, однако из-за быстрого формирования жаростойких пленок их значения стремительно снижаются (этап I). В последующем скорости окисления продолжают монотонно уменьшаться (этап II) из-за непрерывного торможения диффузии реагентов через растущий оксидный слой и их значения практически выходят на плато. В качестве граничного критерия, разделяющего указанные этапы, нами, по аналогии с разделами 3.4.1 и 3.4.2, было выбрано время $t_{1/2}$, за которое уровень удельного привеса образцов составит $1/2$ от их общего привеса q_{Σ} за все время окисления. Вычисленные значения указанных времен для каждого покрытия приведены в табл. 5.1 вместе с расчетными значениями средних скоростей окисления $\nu_{\text{ср}}$ на каждом из этапов.

Изменение закона окисления при 1650°C со степенного, характерного для компактов (раздел 3.4.2), на логарифмический, характерный для всех покрытий, объясняется следующим рядом причин:

- влияние жидкофазного спекания порошков при формировании покрытий и твердофазного спекания при консолидации компактов на сплошность получаемой структуры;
- масштабный эффект, выражающийся в существенно меньшем времени суммарного окисления покрытий, чем компактов (45 против 300 мин соответственно). Если сравнивать два эксперимента только по временным рамкам, то настоящий эксперимент (окисление покрытий) можно рассматривать как начальную стадию первого эксперимента (окисление компактов). Как известно [136], характерной особенностью логарифмической закономерности окисления является более интенсивное торможение роста формирующейся оксидной пленки с течением времени, чем при параболическом и степенном законах окисления, что мы и наблюдаем из сравнения времени $t_{1/2}$ и средних скоростей $\nu_{\text{ср}}$ на первом этапе окисления для покрытий (табл. 5.1) и компактов (табл. 3.8). Можно предположить, что при формировании толстых покрытий (толщиной ~ 1 мм), кинетика их

окисления при бóльших временах экспозиции из логарифмической превратилась бы в степенную;

- изменение методики испытаний на жаростойкость покрытий (раздел 2.7) по отношению к методике испытаний компактов (раздел 2.6), заключающееся в исключении неблагоприятных низкотемпературных стадий, приводящих к дополнительной диффузии окислителя вглубь в те моменты, когда температура не достаточна для формирования сплошного защитного стеклообразного слоя на стадии нагрева на первом цикле испытаний или его перехода в вязко-пластичное состояние при последующем термоциклировании.

Типичный внешний вид образцов после завершения испытаний представлен на рис. 5.2.

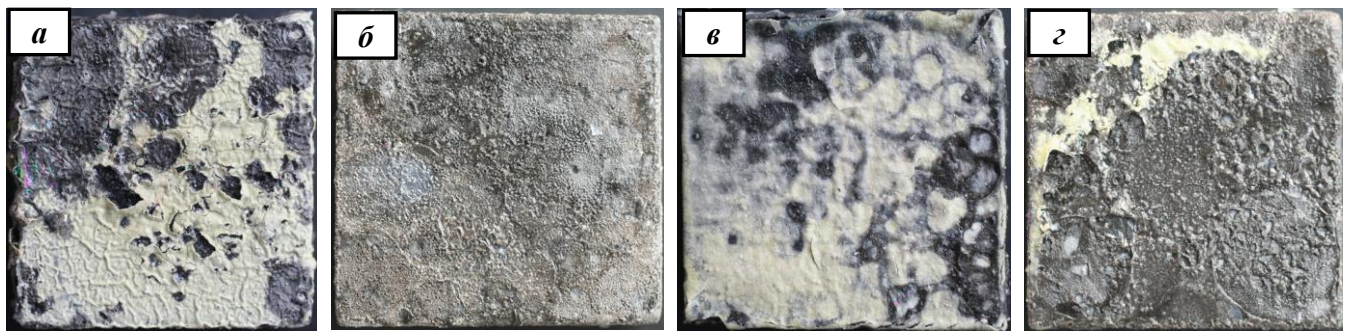


Рис. 5.2. Внешний вид образцов из C_f/SiC композита с покрытиями после окисления на воздухе при $1650^\circ C$, 45 мин: *а* – П2, *б* – П2 + Si, *в* – П9, *з* – П9 + Si

Типичные результаты структурных исследований поперечных шлифов образцов с применением РЭМ и ЭДС после 45-ти минутного изотермического окисления при $1650^\circ C$ представлены на примере покрытий П9 и П9 + Si на рис. 5.3 – 5.6 в виде изображений микроструктур во вторичных электронах, отдельных рентгеновских карт распределения элементов и многослойных комбинированных изображений, созданных на основе совмещения электронных снимков и рентгеновских карт.

Установлено, что при окислении покрытий формируется гетерогенная оксидная пленка, представленная матрицей на основе силикатного стекла и частицами ZrO_2 , склонными к твердофазному спеканию и образованию тугоплавкого каркаса. Выявлена различная степень селективного окисления кремния в частицах $MoSi_2$ по толщине покрытия: полное – с образованием фазы металлического Mo в наружной части оксидного слоя, частичное – с образованием вторичных фаз Mo_3Si и Mo_5Si_3 в толще оксидного слоя, без окисления – с наличием первичной фазы $MoSi_2$ на границе покрытия с SiC слоем.

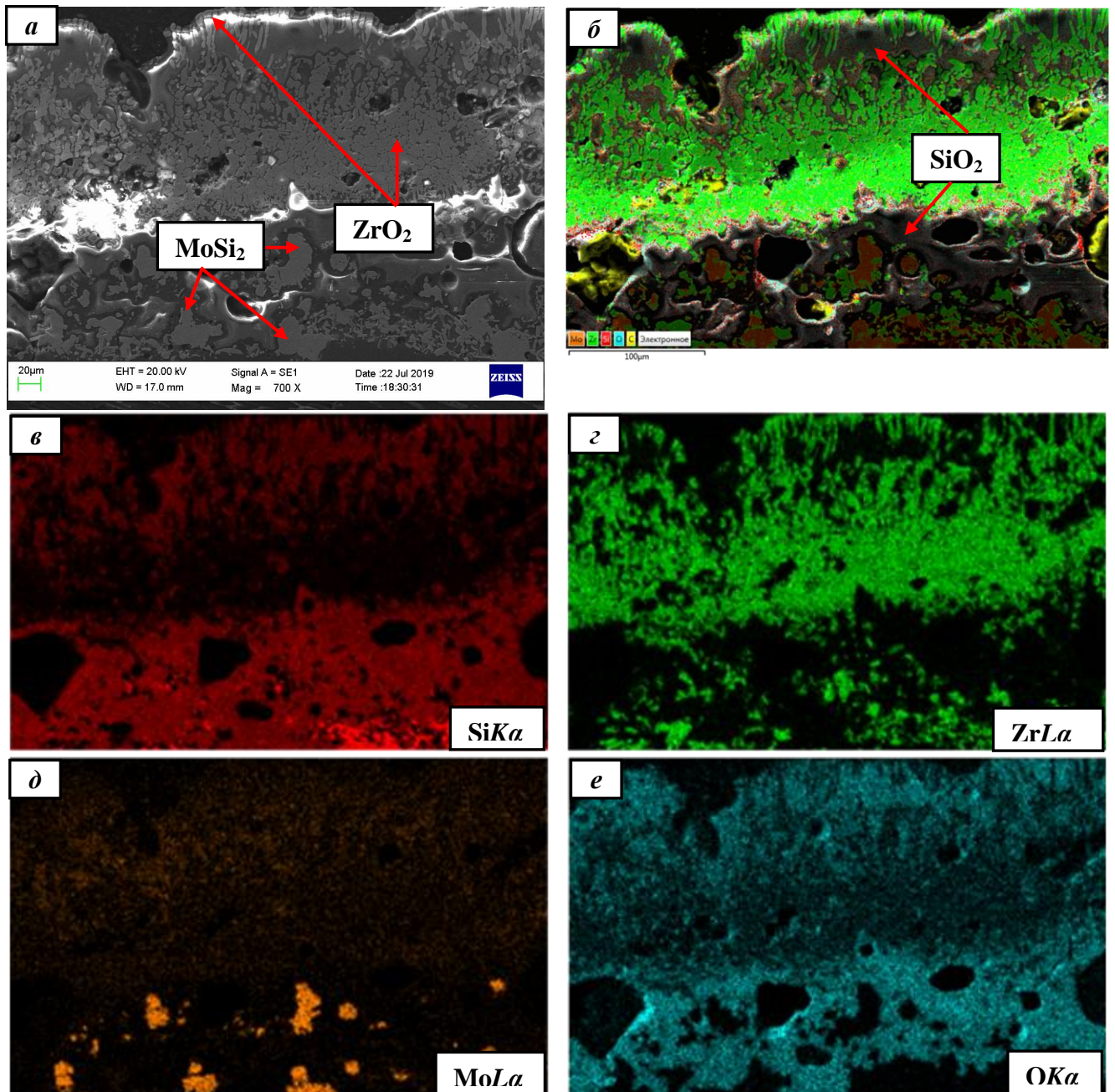


Рис. 5.3. Микроструктура (а), комбинированное изображение (б) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении (в, г, д, е) в покрытии П9 на C_f/SiC после окисления при 1650°C , 45 мин

Съемку дифрактограмм проводили с поверхности образцов после 45-ти минутного изотермического окисления при 1650°C . Обнаружили наличие рентгеноаморфной фазы (широкое гало при $2\theta = 22^\circ$, соответствующее аморфному SiO_2), фазы ZrO_2 с пространственной группой моноклинной сингонии P21/c и небольшое количество кристаллической двуокиси кремния SiO_2 в модификации стишовит с пространственной группой тетрагональной сингонии P42/mnm. В связи с высоким уровнем фона из-за существенных неровностей на образцах, возникших в процессе окисления, прецизионное определение параметров элементарных ячеек фаз невозможно.

Следует отметить, что широкие диффузные максимумы на дифрактограммах (гало), которые относятся к аморфной фазе, существенно выше на образцах с покрытиями П2 + Si и П9 + Si, что свидетельствует об увеличенной толщине стекловидной пленки на этих образцах по сравнению с пленкой на покрытиях П2 и П9. По данным РФА других фаз не обнаружено, поскольку они расположены ниже, чем глубина проникновения рентгеновского излучения, которая по нашим оценкам составляет 20-25 мкм.

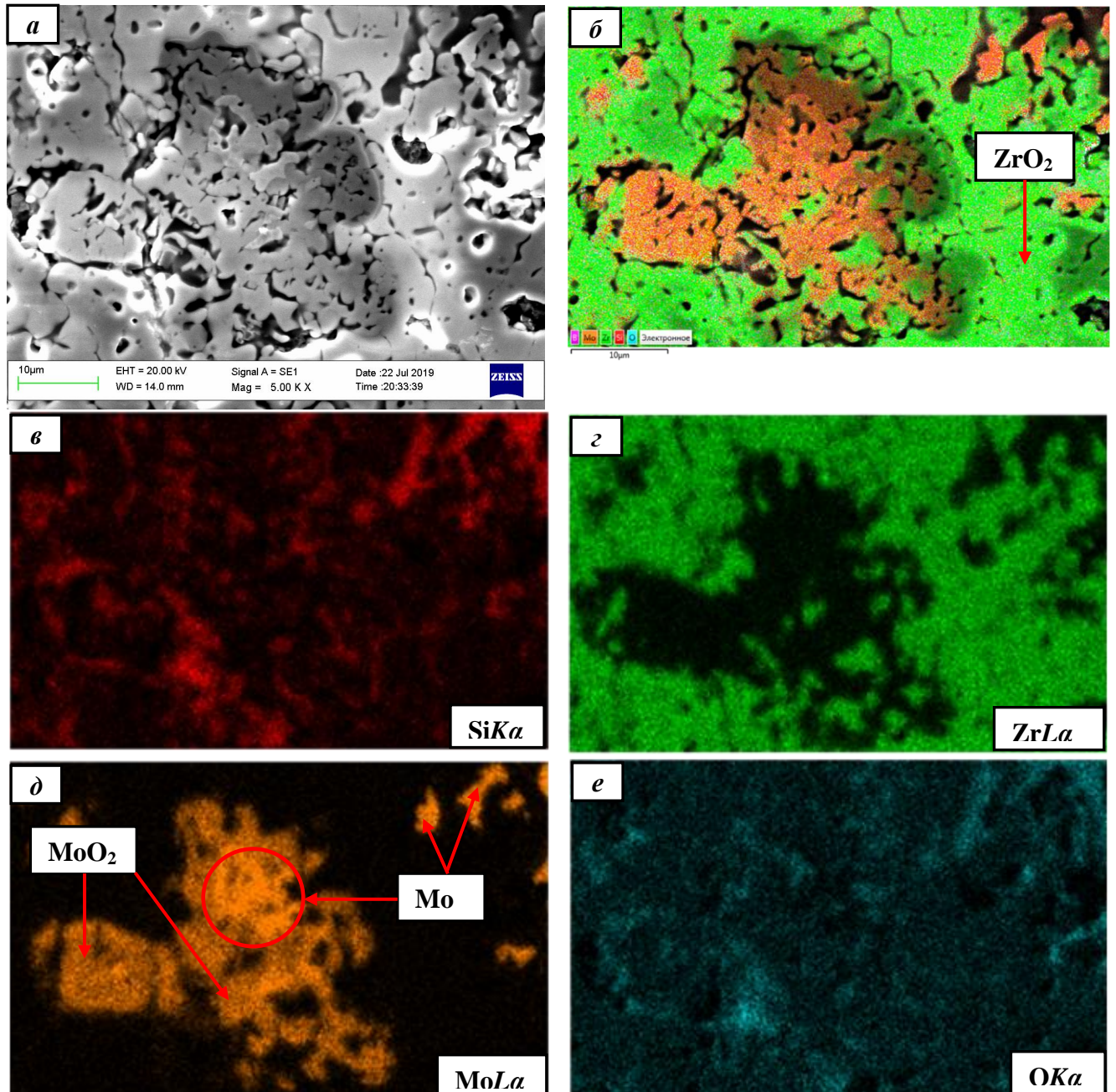


Рис. 5.4. Микроструктура (а), комбинированное изображение (б) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении (в, г, д, е) в верхней части оксидного слоя покрытия П9 на C_f/SiC после окисления при 1650°C, 45 мин

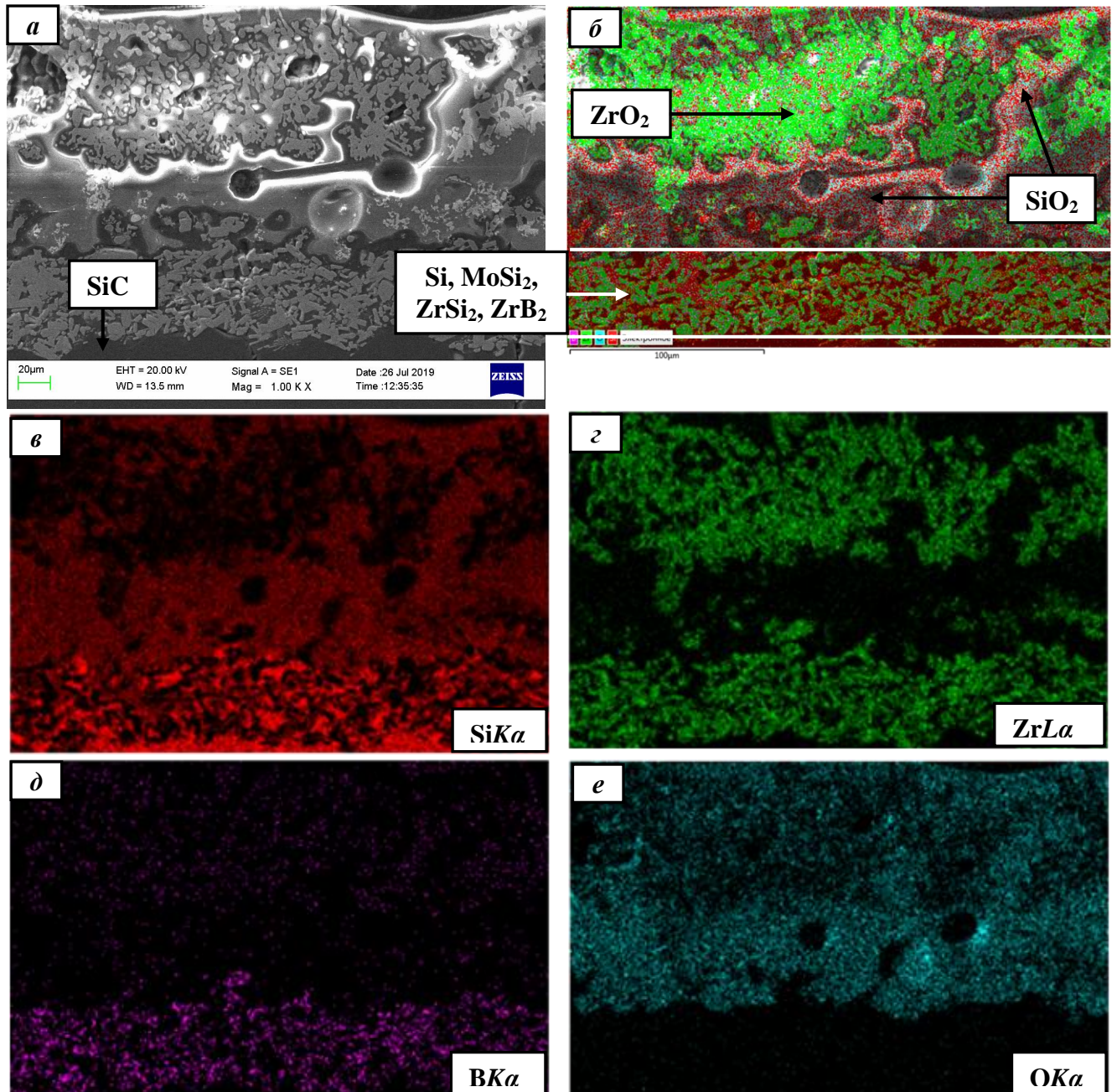
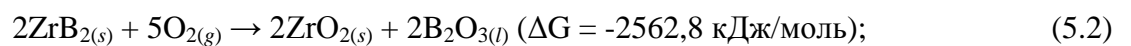
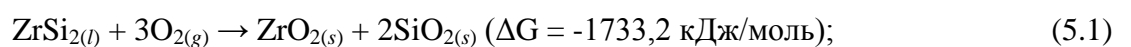
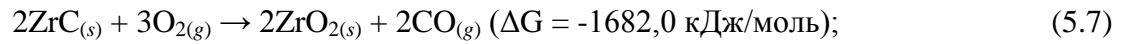
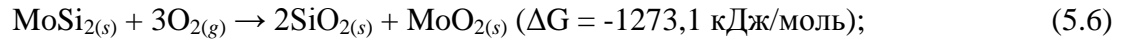
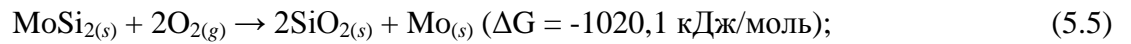


Рис. 5.5. Микроструктура (*a*), комбинированное изображение (*б*) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении (*в*, *г*, *д*, *е*) в покрытии П9 + Si на C_f/SiC после окисления при 1650°C, 45 мин

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что при температуре 1650°C происходит пассивация поверхности исследуемых покрытий, препятствующая развитию активного окисления вглубь образцов. Процессы окисления покрытий описываются реакциями:





и сопровождаются взаимодействием продуктов окисления:

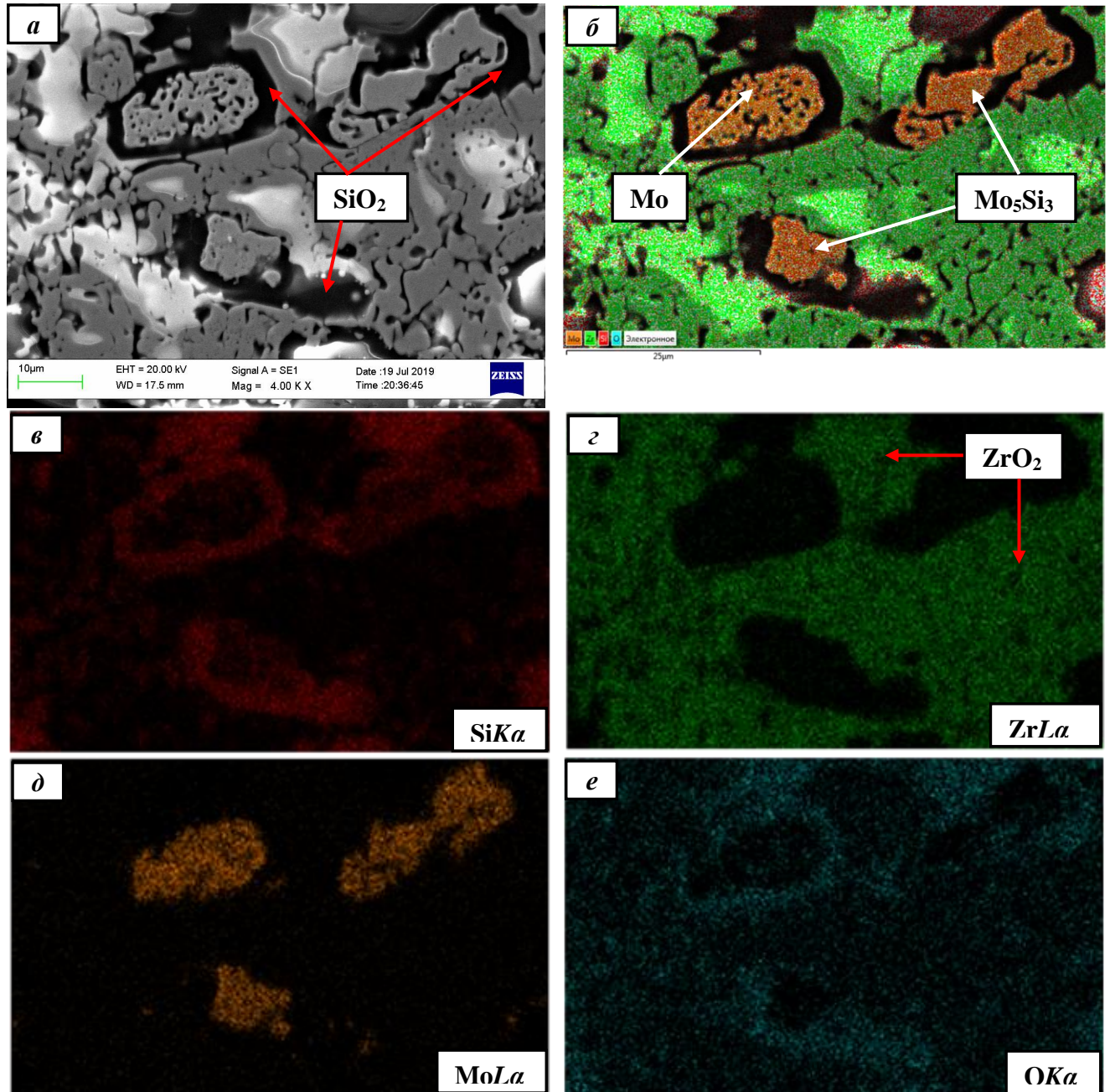
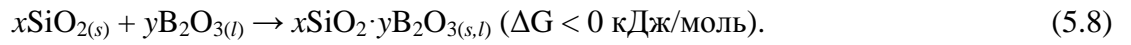


Рис. 5.6. Микроструктура (а), комбинированное изображение (б) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении (в, з, д, е) в верхней части оксидного слоя покрытия П9 + Si на C_f/SiC после окисления при 1650°C, 45 мин

Результаты исследований представлены в работах [165-167].

5.2. Сопротивление высокотемпературной газовой коррозии и эрозии в условиях взаимодействия образцов с покрытиями со скоростными высокоэнтальпийными потоками воздушной плазмы

Проверку работоспособности разработанных покрытий в скоростных высокоэнтальпийных потоках воздушной плазмы проводили на образцах из углерод-керамического композиционного материала класса C_f/SiC производства АО «НИИГрафит» (г. Москва) с углеродными волокнами на основе гидратцеллюлозы (вискозы). Образцы имели вид дисков диаметром 30 мм и толщиной 8 мм.

Газодинамические испытания проводили в вакуумной аэродинамической трубе ВАТ-104, оснащенной индукционным плазмотроном для подогрева газа. Оборудование и методика проведения огневых экспериментов изложены в разделе 2.8. Моделировали процессы термохимического взаимодействия образцов с гиперзвуковыми потоками воздушной плазмы (для условий входа перспективных возвращаемых летательных аппаратов в атмосферу Земли). Анодная мощность подогревателя в экспериментах составляла 215-220 кВт, расход рабочего газа (воздуха) – 1,5-3,0 г/с. Параметры модельного потока воздушной плазмы находились в пределах: скорость потока 4,5-4,8 км/с; числа Маха $M = 5,5-6,0$; энтальпия потока 45-50 МДж/кг; температура торможения потока ~ 10000 К; давление газа перед образцами 2-3 кПа; степень диссоциации воздуха в потоке 80-90 %; степень ионизации около 1 %. Образцы устанавливали на расстоянии 56 мм от выходного сечения сопла диаметром 53,7 мм. Диаметр недорасширенной плазменной струи составлял ~ 100 мм, расстояние от среза сопла до диска Маха – 250 мм. Достигнутые в процессе испытаний температуры на лицевой и тыльной поверхностях образцов T_w измеряли пирометром VS-СТТ-285/E/P-2001 на длине волны 890 нм с учетом поправки на спектральную степень черноты покрытия, которую принимали равной $\epsilon = 0,4$ и $0,7$ (раздел 5.4). Тепловой поток к испытываемым образцам с учетом конвективного теплообмена, излучения плазменного потока, химической составляющей нагрева (окисления, сублимации материала покрытия, гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и азота), а также передачи энергии ионами и частицами плазмы с возбужденными колебательными и электронными уровнями составлял до 200 Вт/см². Причем по оценкам основной вклад в тепловой поток (более 90%) вносят конвективный теплообмен и рекомбинация атомов кислорода и азота на поверхности образцов.

Увеличение средней температуры поверхности образцов в процессе огневых экспериментов осуществляли путем ступенчатого повышения давления торможения в форкамере подогревателя P_0 от 20 до 30-33 кПа (кроме образца с покрытием П9, для которого $P_0 = 25$ кПа). Переход на последующую ступень по давлению осуществляли на 175, 740, 880 и 1050 секундах от начала экспериментов.

Табл. 5.2. Изменение массы образцов из C_f/SiC композита с разработанными покрытиями в процессе газодинамических испытаний

Покрытие	Масса образца, г		Примечание
	до испытаний	после испытаний	
П2	10,916	10,718	-
П2 + Si	10,069	9,978	Испытание остановлено из-за резкого возрастания температуры на нижней части образца, характерного для перехода в режим активного окисления УККМ в результате стекания/эрозии покрытия
П9	10,754	10,799	Испытание остановлено по техническим причинам (протечка охлаждающей воды в форкамере подогревателя)
П9 + Si	10,758	10,159	-

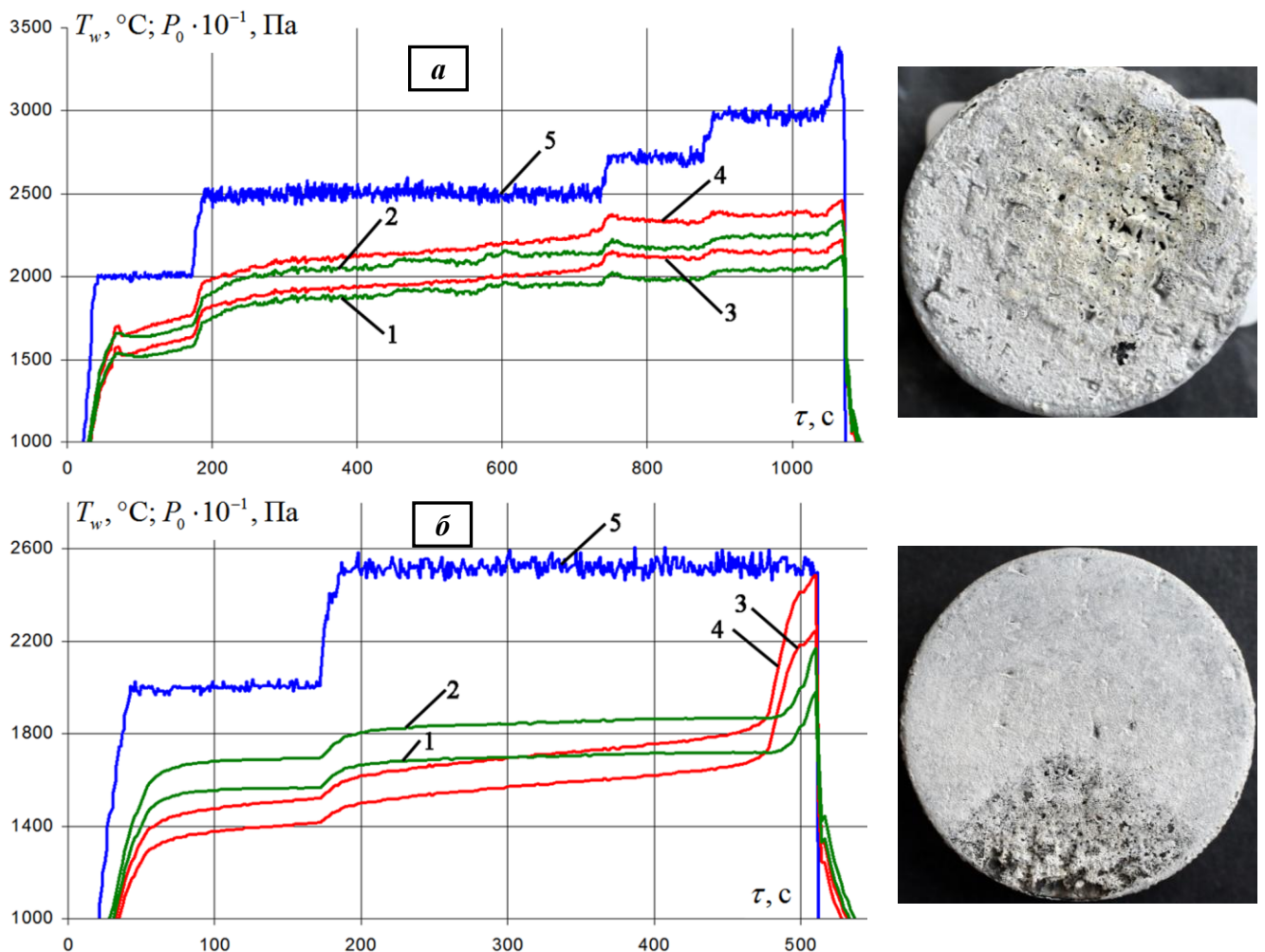


Рис. 5.7. Результаты газодинамических испытаний образцов из C_f/SiC композита с покрытиями П2 (а) и П2 + Si (б): изменение параметров режима во времени и вид лицевой стороны образцов после огневых экспериментов

Результаты газодинамических испытаний представлены в табл. 5.2 и на рис. 5.7 и 5.8 в виде кривых, отражающих изменения параметров режима во времени, и фотографий с изобра-

жением лицевых сторон образцов после огневых экспериментов. Используемые обозначения: **1**, **2** – температура лицевой поверхности образца в критической точке при $\varepsilon = 0,7$ и $0,4$ соответственно; **3**, **4** – температура лицевой поверхности образца в зоне максимального нагрева при $\varepsilon = 0,7$ и $0,4$ соответственно; **5** – давление торможения в форкамере подогревателя. Фотография лицевой стороны покрытия П9 + Si (рис. 5.8б) не является показательной, т.к. образец получил значительные повреждения при съеме с координатного механизма (произошло осыпание большей части покрытия в результате падения образца в рабочей камере установки).

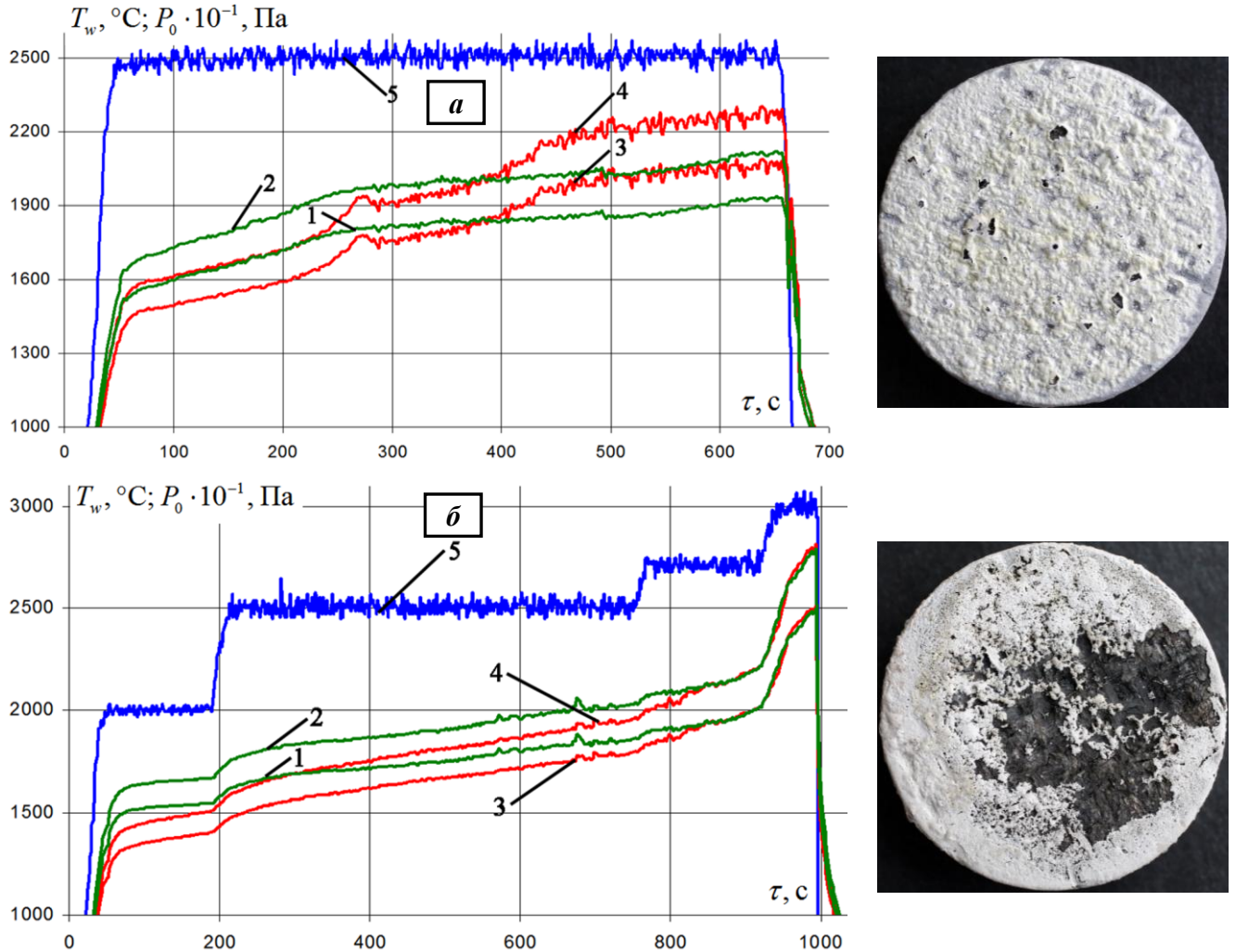


Рис. 5.8. Результаты газодинамических испытаний образцов из C/SiC композита с покрытиями П9 (а) и П9 + Si (б): изменение параметров режима во времени и вид лицевой стороны образцов после огневых экспериментов

Типичные результаты структурных исследований поперечных шлифов образцов с применением РЭМ и ЭДС после огневых газодинамических испытаний представлены на примере покрытия П2 на рис. 5.9 в виде изображения микроструктуры во вторичных электронах, отдельных рентгеновских карт распределения элементов и многослойного комбинированного изображения, созданного на основе совмещения электронного снимка и рентгеновских карт.

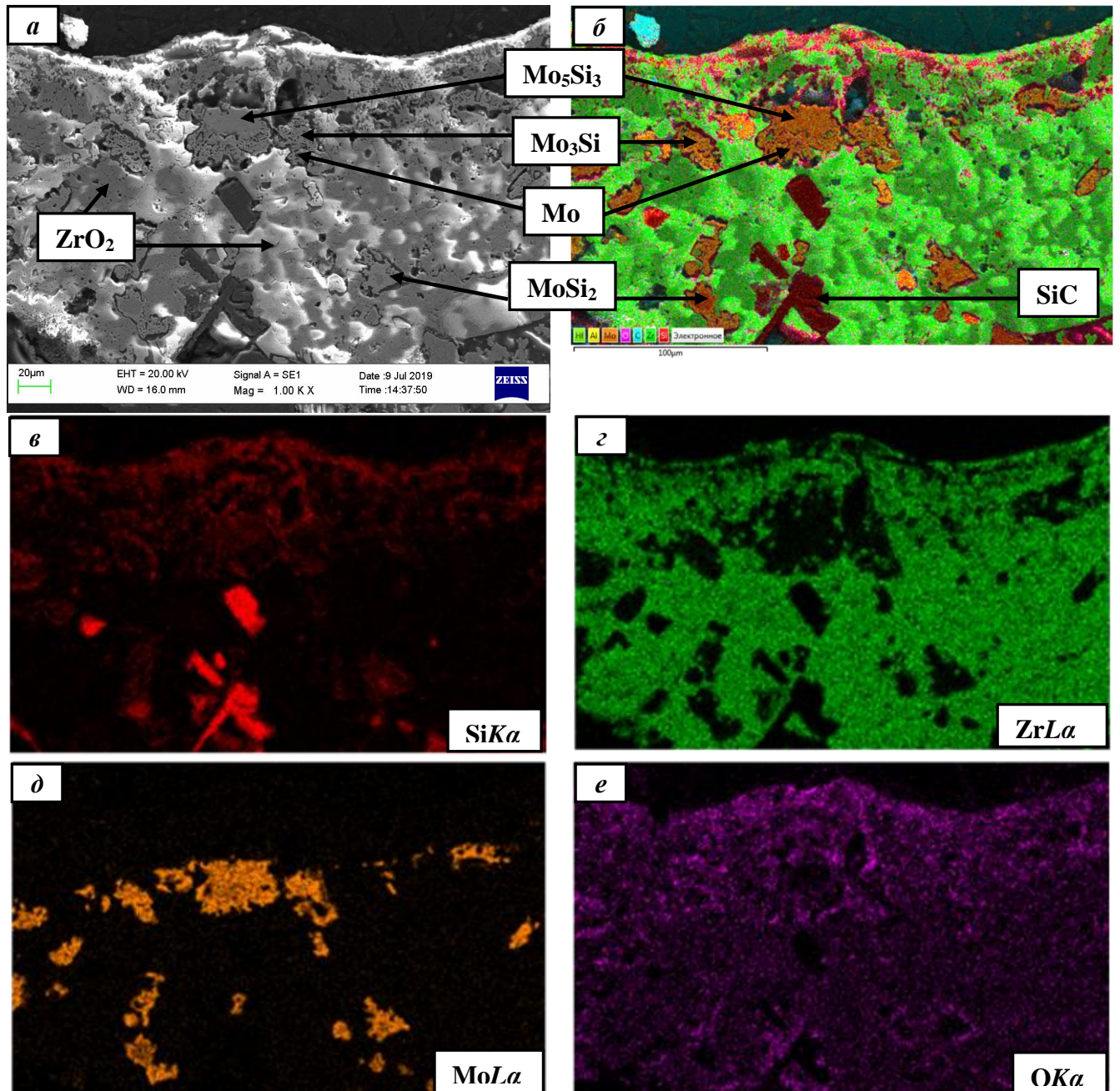


Рис. 5.9. Микроструктура (*a*), комбинированное изображение (*б*) и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении (*в*, *г*, *д*, *е*) в покрытии П2 на C_f/SiC после огневого эксперимента по режиму, указанному на рис. 5.7а

Табл. 5.3. Результаты РФА покрытий на C_f/SiC композите после газодинамических испытаний по режимам, указанным на рис. 5.7 и 5.8

Покрытие	Содержание фаз, мол. %								
	m-ZrO ₂	SiO ₂	MoSi ₂	Mo ₅ Si ₃	Mo ₃ Si	Mo _{0.875} Zr _{0.125}	Mo ₂ C	SiC	ZrSi ₂
П2	97	3	-	-	-	-	-	-	-
П2 + Si	83	2	8	2	-	-	-	5	-
П9	100	-	-	-	-	-	-	-	-
П9 + Si	9	5	-	-	5	67	4	-	10

Результаты РФА образцов с исследуемыми покрытиями на C_f/SiC композите после газодинамических испытаний представлены в табл. 5.3. В силу существенных различий в режимах испытаний покрытий, реализованных температурах T_w , физико-химическом состоянии поверхности образцов данные результаты следует воспринимать качественно, а не количественно.

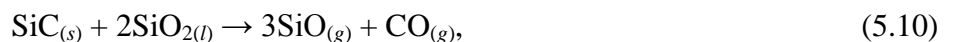
Комплексный анализ полученных результатов позволяет заключить, что работоспособность покрытий в скоростных потоках воздушной плазмы обеспечивается структурно-фазовым состоянием основного слоя, образованием и эволюцией в процессе эксплуатации гетерогенной оксидной пленки. Увеличение рабочих температур свыше 1750-1800°C приводит к испарению с поверхности стеклофазы и образованию пористой структуры с низким коэффициентом теплопроводности (термобарьерный слой). В результате по толщине покрытия наблюдается градиент температуры, что приводит к уменьшению скорости окисления внутренних (подповерхностных) слоев и снижению давления насыщенных паров стеклофазы. Однако оголенный на поверхности кристаллический оксид ZrO_2 , обладая высокой каталитической активностью, обуславливает увеличение константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов и ионов (раздел 5.3).

Результаты исследований представлены в работах [166, 167].

5.3. Исследование каталитической активности покрытий

Расчетно-экспериментальная методика определения константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода K_w на поверхности покрытий приведена в разделе 2.10. Полученные значения K_w в условиях обтекания и неравновесного нагрева разработанных покрытий потоком воздушной плазмы при числах Маха $M = 5,5-6,0$ и энтальпии 45-50 МДж/кг отражены в табл. 5.4.

Для покрытий П2 + Si и П9 + Si характерно резкое увеличение каталитической активности в результате интенсивной сублимации поверхностной защитной пленки на основе кремнезема посредством химических реакций на границе раздела «основной слой покрытия – оксидная пленка»:



а также в результате взаимодействия компонентов покрытия с атомарным кислородом потока:



Тем не менее, следует обратить внимание, что каталитичность разработанных покрытий в 1,5-2 раза ниже, чем у большинства известных покрытий на основе ультравысокотемператур-

ных керамик, при окислении которых образуется поверхностный слой на базе ZrO_2/HfO_2 [168, 169], что, несомненно, представляет научно-практический интерес и требует дальнейшего детального изучения.

Табл. 5.4. Оценочные значения константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода K_w на поверхности разработанных покрытий

Покрытие	Температура, К	Константа K_w , м/с
П2	1700-1900	5 ± 2
	2000-2500	11 ± 3
П2 + Si	1650-1750	1 ± 1
	2000-2600	16 ± 4
П9	1900-2100	7 ± 3
	2150-2300	11 ± 4
П9 + Si	1800-1900	1 ± 1
	1950-2300	8 ± 3

Результаты исследований представлены в работах [166, 167].

5.4. Исследование излучательной способности покрытий

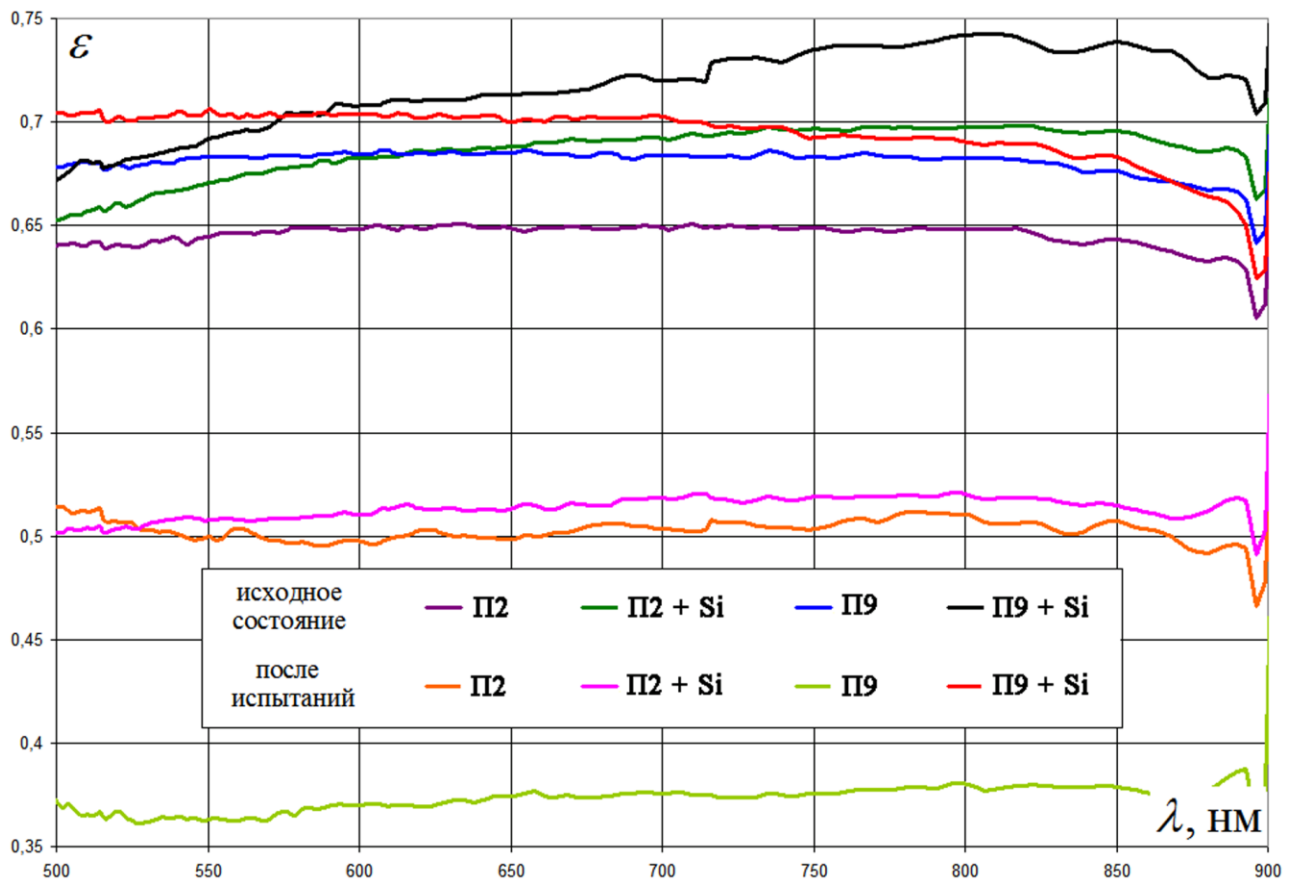


Рис. 5.10. Спектральная излучательная способность разработанных покрытий $\epsilon(\lambda)$ при 20°C в исходном состоянии и после огневых экспериментов по режимам, указанным на рис. 5.7 и 5.8

Спектральная излучательная способность разработанных покрытий $\varepsilon(\lambda)$ при комнатной температуре в исходном состоянии и после огневых экспериментов по режимам, указанным на рис. 5.7 и 5.8, приведена на рис. 5.10. Различия в значениях степени черноты исследуемых покрытий объясняются разницей в физико-химических свойствах и состоянии их поверхности (шероховатость, степень сплошности структуры, количественное содержание фаз и пр.). При нарушении сплошности структуры и повышении пористости излучательная способность снижается.

5.5. Исследование адгезионной прочности в системе «УКМ – покрытие»

Покрытия толщиной ~ 100 мкм формировали со всех сторон образцов из углерод-керамического композиционного материала класса C_f/SiC производства АО «НИИГрафит» (г. Москва) с углеродными волокнами на основе гидратцеллюлозы (вискозы). Образцы имели вид квадратных пластин размером $20 \times 20 \times 8$ мм. Углеродные волокна подложки располагались в двух взаимно перпендикулярных направлениях, что соответствует двумерной схеме армирования композита. Всего было изготовлено 6 образцов. 3 образца с покрытиями П2, П9 и П9 + Si испытывали в направлении минимальной прочности основного материала (нагрузку прикладывали перпендикулярно направлению укладки армирующих волокон, т.е. к сечению 20×20 мм). Другие 3 образца с покрытиями П2, П2 + Si и П9 испытывали в направлении максимальной прочности основного материала (нагрузку прикладывали вдоль одного из двух направлений укладки армирующих волокон, т.е. к сечению 20×8 мм). Условные номера, присвоенные образцам в рамках настоящего исследования, приведены в табл. 5.5.

Табл. 5.5. Образцы для испытаний на адгезионную прочность, направление прикладываемой нагрузки, тип разрушения

Условный номер образца	1	2	3	4	5	6
Покрытие	П9	П9 + Si	П2	П9	П2 + Si	П2
Направление нагрузки относительно укладки волокон	поперек			вдоль		
Тип разрушения при отрыве	по основному материалу			по покрытию	по клею	

Все образцы, испытанные в направлении минимальной прочности (№ 1, 2, 3), разрушились по основному материалу при напряжении 5,48-8 МПа. Типичный внешний вид образца до испытаний, образца, склеенного с обеих сторон с торцевыми поверхностями оснастки, и образца, разрушенного в результате испытаний (оснастка установлена в захватах разрывной машины), представлен на рис. 5.11.



Рис. 5.11. Внешний вид образца на разных этапах испытания: *a* – исходное состояние, *б* – образец приклеен к оснастке, *в* – образец разрушен по основному материалу

При испытаниях в направлении максимальной прочности для двух образцов (№ 5 и 6) отрыв произошел по клею (вероятно, по причине нарушения технологии склеивания). Отрыв покрытия П9 от образца № 4 произошел после достижения напряжения 12,45 МПа. Кривые растяжения для образцов № 2 и 4 продемонстрированы на рис. 5.12.

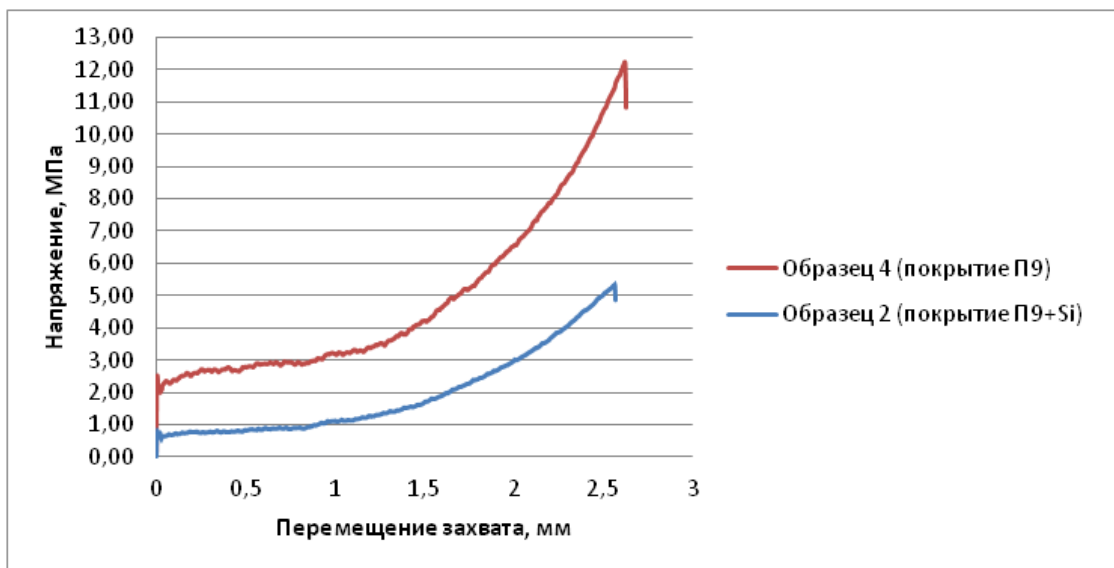


Рис. 5.12. Диаграммы растяжения образцов № 2 и 4

Особый интерес для исследования представлял образец № 4, поскольку только в случае с ним был реализован отрыв покрытия от основного материала. Изучение поверхности отрыва с привлечением РЭМ и ЭДС показало, что механизм разрушения смешанный. Значительная часть разрушения приходится на отрыв покрытия П9 от SiC-слоя (адгезионное разрушение по покрытию). Также имеется значительное количество зон с отрывом SiC-кристаллов от УККМ (со стороны покрытия присутствуют SiC кристаллы, вырванные из SiC-слоя). Характер излома SiC-кристаллов неоднороден – имеются зоны как с вязким (рис. 5.13а), так и с хрупким (рис. 5.13б) разрушениями. Вовлечение SiC слоя в процесс разрушения покрытия свидетельствует о достаточно сильной адгезионной связи между покрытием и подложкой.

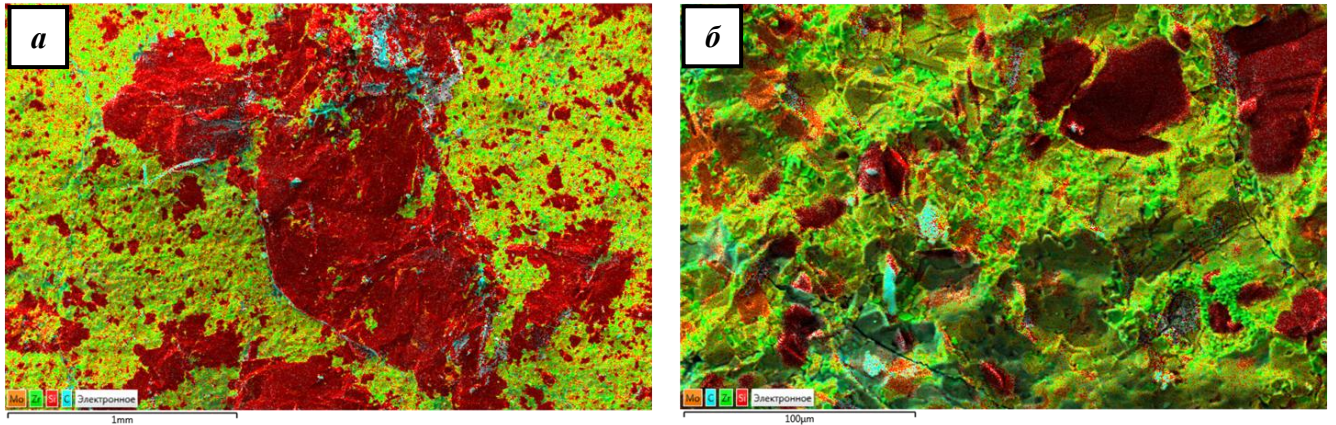


Рис. 5.13. SiC-кристаллы (темно-красные области), вырванные из подложки:
a – с преобладанием вязкого разрушения; *б* – с преобладанием хрупкого разрушения

В заключении следует отметить, что найденное напряжение отрыва покрытия П9 является нижней оценкой для рассматриваемых композиций. Основная причина адгезионного разрушения по покрытию, на наш взгляд, связана с плохим смачиванием SiC-слоя покрытием П9 при формировании. Из рассматриваемых нами четырех композиций в составе покрытия П9 содержится минимальное количество фазы $ZrSi_2$, образующей при температурах формирования расплав, что позволяет предположить увеличение смачивающей способности покрытий П2, П2 + Si, П9 + Si и, как следствие, повышение прочности их адгезионной связи с подложкой.

5.6. Предложения и рекомендации по использованию разработок в реальном секторе экономики

Анализ результатов, достигнутых при проведении настоящего научно-прикладного исследования, позволяет сформулировать следующие рекомендации о возможном их практическом использовании, в том числе в реальном секторе экономики.

1. Результаты структурно-фазовых исследований консолидированных керамических композиций в системе $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2-ZrSiO_4$, закономерности и механизмы их окисления на воздухе при температурах 1400 и 1650°C, диаграмма «фазовый состав – жаростойкость» могут быть использованы при разработке составов высокотемпературных керамик конструкционного и функционального назначения. Последние могут служить исходными материалами как для модифицирования матриц УКМ, так и для нанесения жаростойких покрытий.

2. Разработанные рецептурные составы гетерофазных порошковых материалов в системе $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ могут служить основой для создания технологий нанесения жаростойких покрытий на УКМ с использованием любого метода наслоенного формирования, обеспечивающего сохранение морфологических особенностей структуры и фазового состава наносимых композиций.

3. Разработанная и апробированная в лабораторных условиях шликерно-обжиговая технология формирования жаростойких покрытий на основе систем $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ и $Si-ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$, обеспечивающая защиту УКМ от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии, может быть адаптирована под опытно-промышленные масштабы.

4. Разработанные жаростойкие покрытия на основе систем $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ и $Si-ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$, результаты их газодинамических испытаний на образцах из C_f/SiC композита и установленные механизмы защитного действия пополняют банк данных материалов для высокотемпературных применений и расширяют границы исследований процессов, происходящих при взаимодействии материалов с гиперзвуковыми высокоэнтальпийными потоками кислородсодержащей плазмы.

5. Созданные технические решения могут быть использованы при разработке и проектировании изделий авиационно-космической и ракетной техники нового поколения ведущими отечественными предприятиями специального назначения: АО ВПК «НПО Машиностроения» (г. Реутов), ПАО ТМКБ «Союз» (г. Лыткарино), АО ГосМКБ «Радуга» им. А.Я. Березняка (г. Дубна), ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» (г. Москва), АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково), АО «НИИ-графит» (г. Москва), АО «Композит» (г. Королев), АО «УНИИКМ» (г. Пермь) и др.

5.7. Заключение по главе 5

1. Исследованы кинетика и механизм окисления покрытий в системах $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ и $Si-ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ на C_f/SiC композите при температуре 1650°C на воздухе. Кинетика окисления на базе 45 мин описывается логарифмическим законом главным образом с постоянной времени $4 < b < 20 \text{ мин}^{-1}$, что указывает на более интенсивное торможение роста образующейся оксидной пленки с течением времени, чем при степенном законе. Механизм окисления включа-

ет формирование гетерогенной оксидной пленки, представленной матрицей на основе силикатного стекла и частицами ZrO_2 , склонными к твердофазному спеканию и образованию тугоплавкого каркаса. Выявлена различная степень селективного окисления кремния в частицах $MoSi_2$ по толщине покрытия: полное – с образованием фазы металлического Mo в наружной части оксидного слоя, частичное – с образованием вторичных фаз Mo_3Si и Mo_5Si_3 в толще оксидного слоя, без окисления – с наличием первичной фазы $MoSi_2$ на границе покрытия с SiC слоем.

2. Проведены огневые газодинамические испытания C_f/SiC образцов с покрытиями на основе систем $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ и $Si-ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ в условиях обтекания и неравновесного нагрева потоками воздушной плазмы при числах Маха $M = 5,5-6,0$ и энтальпии 45-50 МДж/кг. Подтверждена эффективность защитного действия покрытий в этих условиях. Покрытие состава П2 системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ сохраняет работоспособность при $T_w > 1800^\circ C$ в течение не менее 900 с, при $T_w > 1900^\circ C$ – не менее 800 с, при $T_w > 2000^\circ C$ – не менее 500 с, при $T_w > 2100^\circ C$ – не менее 350 с, что значительно превышает температурно-временные режимы работоспособности покрытий в системе $Si-TiSi_2-MoSi_2-TiB_2$ ($T_w = 1800^\circ C$ – не менее 900 с, $T_w = 1900^\circ C$ – не менее 200 с, $T_w = 2000^\circ C$ – не менее 60 с, $T_w = 2100^\circ C$ – не менее 20 с), взятых за прототип при выполнении настоящего исследования.

3. Установлено, что работоспособность покрытий в скоростных потоках воздушной плазмы обеспечивается структурно-фазовым состоянием основного слоя, образованием и эволюцией в процессе эксплуатации гетерогенной оксидной пленки. При повышении рабочих температур свыше $T_w = 1750-1800^\circ C$ происходит испарение с поверхности силикатного стекла и образование пористой структуры на основе ZrO_2 , что приводит к возникновению градиента температуры по толщине покрытий и, как следствие, к уменьшению скорости окисления внутренних слоев и снижению давления насыщенных паров стеклофазы.

4. По результатам газодинамических испытаний образцов из C_f/SiC композита с покрытиями выполнена оценка значений константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и азота K_w на их поверхности. Значения K_w для покрытия состава П2 находятся в пределах 5 ± 2 и 11 ± 3 м/с при $T_w = 1700-1900$ и $2000-2500^\circ K$ соответственно. Установлено, что для покрытий состава П2 + Si и П9 + Si характерно резкое увеличение каталитической активности в результате интенсивной сублимации поверхностной защитной пленки на основе кремнезема, инициируемой генерацией газообразного оксида SiO.

5. В интервале длин волн излучения 500-900 нм при комнатной температуре определена спектральная излучательная способность покрытий на основе систем $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ и $Si-ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ в исходном состоянии и после огневых экспериментов в условиях взаимодействия с гиперзвуковыми потоками воздушной плазмы. Установленные различия связаны с разницей в физико-химических свойствах и состоянии поверхности покрытий.

6. Установлена нижняя граница прочности адгезионной связи разработанных покрытий с C_f/SiC композитом, составляющая ~ 12,5 МПа.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Методом СВС по схеме магниитермического восстановления из оксидного сырья получено 15 новых составов гетерофазной порошковой керамики на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 , а также выполнена ее последующая консолидация методом горячего прессования. Фазовый состав компактов включает, мас. %: 23-64 $ZrSi_2$, 7-22 $MoSi_2$, 11-47 ZrB_2 , 0-20 $ZrSiO_4$.

2. Исследованы кинетика и механизмы окисления керамики при температурах 1400 и 1650°C на воздухе. Кинетика окисления описывается степенным законом главным образом с показателем степени $1,9 < n < 2,7$ (1400°C) и $2,5 < n < 3,5$ (1650°C), что указывает на эволюционные изменения в структуре формируемых оксидных пленок. Механизм окисления при 1400°C включает формирование двухслойной структуры, состоящей из сплошной силикатной пленки, наружная часть которой насыщена магнием, и подслоя на основе фазы $ZrSiO_4$ со структурой типа шеелита, капсулирующей зерна ZrB_2 и $MoSi_2$. Механизм окисления при 1650°C включает формирование многослойной структуры гетерогенной оксидной пленки, частичную диссоциацию фазы $ZrSiO_4$, образование вторичных тугоплавких соединений MoB и Mo_5Si_3 .

3. Впервые установлено и экспериментально подтверждено химико-физическое взаимодействие в системе $ZrSi_2$ - $ZrSiO_4$ при температурах свыше 1620°C в условиях недостатка молекулярного кислорода. Отмечено восстановление элементарного кремния с одновременным окислением циркония до устойчивой в термодинамическом отношении фазы ZrO_2 . Механизм взаимодействия включает инконгруэнтное плавление дисилицида циркония $ZrSi_2$ с образованием расплава ($3Si + Zr$) и тугоплавкого моносилицида циркония $ZrSi$, окисление циркония из расплава ($3Si + Zr$) кислородом, содержащимся в цирконе $ZrSiO_4$, до ZrO_2 с одновременным конгруэнтным растворением $ZrSi$ в расплаве.

4. Построена адекватная регрессионная модель для прогнозирования жаростойкости керамик в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - $ZrSiO_4$ при их окислении на воздухе при 1650°C в течение 5 ч и решена задача условной оптимизации состава в исследуемом интервале концентраций.

5. Разработан технологический процесс формирования на УКМ классов C_f/SiC и C_f/C тонкослойных защитных покрытий на основе систем $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 и Si - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 методом шликерно-обжигового наплавления. Рациональный режим термообработки включает нагрев образцов с нанесенными слоями в вакууме при давлении 8-9 мПа до температуры 180°C со скоростью 10 °C/мин, затем – до 800°C со скоростью 30 °C/мин с промежуточными изотермическими выдержками при 180°C, 15 мин и 700°C, 10 мин, а далее – в атмосфере аргона при давлении 150-200 Па вплоть до $T_{max} = 1680$ -1700°C со скоростью 50-55 °C/мин и изотермической выдержкой при T_{max} в течение 10-15 с. Охлаждение (при давлении аргона 150-200 Па) до

1300°C – с максимально возможной для термического оборудования скоростью, а далее – без ограничений.

6. Исследованы кинетика и механизм окисления покрытий на C_f/SiC композите при температуре 1650°C на воздухе. Кинетика окисления на базе 45 мин описывается логарифмическим законом главным образом с постоянной времени $4 < b < 20 \text{ мин}^{-1}$, что указывает на более интенсивное торможение роста образующейся оксидной пленки с течением времени, чем при степенном законе. Механизм окисления включает формирование гетерогенной оксидной пленки, представленной матрицей на основе силикатного стекла и частицами ZrO_2 , склонными к твердофазному спеканию и образованию тугоплавкого каркаса. Выявлена различная степень селективного окисления кремния в частицах $MoSi_2$ по толщине покрытия: полное – с образованием фазы металлического Mo в наружной части оксидного слоя, частичное – с образованием вторичных фаз Mo_3Si и Mo_5Si_3 в толще оксидного слоя, без окисления – с наличием первичной фазы $MoSi_2$ на границе покрытия с SiC слоем.

7. Проведены огневые газодинамические испытания C_f/SiC образцов с покрытиями в условиях обтекания и неравновесного нагрева потоками воздушной плазмы при числах Маха $M = 5,5-6,0$ и энтальпии 45-50 МДж/кг. Покрытие состава П2 системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ сохраняет работоспособность при $T_w > 1800^\circ\text{C}$ в течение не менее 900 с, при $T_w > 1900^\circ\text{C}$ – не менее 800 с, при $T_w > 2000^\circ\text{C}$ – не менее 500 с, при $T_w > 2100^\circ\text{C}$ – не менее 350 с, что значительно превышает температурно-временные режимы работоспособности покрытий в системе $Si-TiSi_2-MoSi_2-TiB_2$ ($T_w = 1800^\circ\text{C}$ – не менее 900 с, $T_w = 1900^\circ\text{C}$ – не менее 200 с, $T_w = 2000^\circ\text{C}$ – не менее 60 с, $T_w = 2100^\circ\text{C}$ – не менее 20 с), взятых за прототип при выполнении настоящего исследования. Значение константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов и ионов для покрытия состава П2 находится в пределах $K_w = 5 \pm 2$ и $11 \pm 3 \text{ м/с}$ при $T_w = 1700-1900$ и $2000-2500^\circ\text{K}$ соответственно.

8. Установлено, что работоспособность покрытий в скоростных потоках воздушной плазмы обеспечивается структурно-фазовым состоянием основного слоя, образованием и эволюцией в процессе эксплуатации гетерогенной оксидной пленки. При повышении рабочих температур свыше $T_w = 1750-1800^\circ\text{C}$ происходит испарение с поверхности силикатного стекла и образование пористой структуры на основе ZrO_2 , что приводит к возникновению градиента температуры по толщине покрытий и, как следствие, к уменьшению скорости окисления внутренних слоев и снижению давления насыщенных паров стеклофазы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ГЛА** – гиперзвуковой летательный аппарат;
- ГП** – горячее прессование;
- ДСК** – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ДТА** – дифференциальный термический анализ;
- ДТГ** – скорость изменения ТГ-сигнала (производная от ТГ по времени);
- ДУ** – двигательная установка;
- КТЛР** – коэффициент температурного линейного расширения;
- ЛА** – летательный аппарат;
- РФА** – рентгенофазовый анализ;
- СВС** – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
- СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия;
- ТГ** – термогравиметрия;
- ТГА** – термогравиметрический анализ;
- УВТК** – ультравысокотемпературная керамика;
- УКМ** – углеродсодержащий композиционный материал;
- УККМ** – углерод-керамический композиционный материал;
- УУКМ** – углерод-углеродный композиционный материал;
- ШВМ** – шаровая вращающаяся мельница;
- ЭДС** – энергодисперсионная спектроскопия;
- C_f/C** – УУКМ на основе углеродных волокон (fiber) с углеродной матрицей;
- C_f/SiC** – УККМ на основе углеродных волокон (fiber) с SiC матрицей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Арзамасов Б. Н., Макарова В. И., Мухин Г. Г. и др. *Материаловедение: Учебник для вузов.* – М: Изд. МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. – 648 с.
2. Ohlhorst C. W., Glass D. E., Bruce W. E. et al. Development of X-43A Mach 10 leading edges // *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. – Pp. 1–9. DOI: 10.2514/6.IAC-05-D2.5.06.
3. Kontinos D.A., Gee K., Prabhu D.K. Temperature constraints at the sharp leading edge of a Crew Transfer Vehicle // *Proceedings of the 35th AIAA Thermophysics conference.* – Anaheim, California, USA, June 11–14, 2001. – Pp. 1–14. DOI: 10.2514/6.2001-2886.
4. Костиков В.И., Варенков А.Н. *Сверхвысокотемпературные композиционные материалы.* – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 560 с.
5. Щурик А.Г. *Искусственные углеродные материалы.* – Пермь: Типография Пермского государственного университета, 2009. – 342 с.
6. Астапов А. Н., Терентьева В. С. Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* – 2014. – № 4. – С. 50–70. DOI: 10.17073/1997-308X-2014-4-50-70.
7. Johnson S.M. Ultra High Temperature Ceramics: Application, Issues and Prospects // *2nd Ceramic Leadership Summit.* – Baltimore. – August 3, 2011.
8. *Современные металлические материалы для эксплуатации до 3200°C и прогрессивный инструмент для их обработки* – М: Ордена Ленина Союз Научных и Инженерных Обществ СССР НИЦ «Надежность машин», 1990. – 270 с.
9. Оспенникова О. Г., Подъячев В. Н., Столянков Ю. В. Тугоплавкие сплавы для новой техники // *Труды ВИАМ.* – 2016. – № 10 (46). – С. 53–62. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5.
10. Silvestroni L., Sciti D. Sintering Behavior, Microstructure, and Mechanical Properties: A Comparison among Pressureless Sintered Ultra-Refractory Carbides // *Advances in Materials Science and Engineering.* – 2010. DOI: 10.1155/2010/835018.
11. Zapata-Solvas E., Jayaseelan D.D., Lin H.T., Brown P., Lee W.E. Mechanical properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2013. – Vol. 33, No 7. – Pp. 1373–1386. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.009.
12. Thiellicke B. Mechanical Properties of C/C Composites // *Key Engineering Materials.* – 1999. – Vol. 164–165. – Pp. 145–150. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.164-165.145.

13. Patel M., Saurabh K., Bhanu Prasad V. V., Subrahmanyam J. High temperature C/C-SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review // *Bulletin of Materials Science*. – 2012. – Vol. 35, No. 1. – Pp. 63–73. DOI: 10.1007/s12034-011-0247-5.
14. Luthra K.L. Oxidation of carbon/carbon composites – a theoretical analysis // *Carbon*. – 1988. – Vol. 26, No. 2. – Pp. 217–224. DOI: 10.1016/0008-6223(88)90040-1.
15. Rodriguez-Mirasol J., Thrower P.A., Radovic L.R. On the oxidation resistance of carbon-carbon composites: importance of fiber structure for composite reactivity // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33, No. 4. – Pp. 545–554. DOI: 10.1016/0008-6223(94)00180-8.
16. Li Q., Dong S., Wang Z. et al. Fabrication and properties of 3-D C_f/SiC-ZrC composites, using ZrC precursor and polycarbosilane // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95, No. 4. – Pp. 1216–1219. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05116.x.
17. Yang Z.H., Zhang H., Ye Y.C. Preparation of C_f/HfC composite by reactive meltinfiltration using Hf-based alloy // *Materials Science Forum*. – 2015. – Vol. 816. – Pp. 126–132. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.816.126.
18. Uhlmann F., Wilhelmi C., Schmidt-Wimmer S. et al. Preparation and characterization of ZrB₂ and TaC containing C_f/SiC composites via polymer-infiltration-pyrolysis process // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37, No. 5. – Pp. 1955–1960. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.048.
19. Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов // *Неорганические материалы*. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 261–271.
20. Kang P.C., Chen G.Q., Zhang B., Wu G.H. Oxidation protection of carbon fibers by a reaction sintered nanostructured SiC coating // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206, No. 2. – Pp. 305–311. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.016.
21. Wang D., Zeng Y., Xiong X. et al. Ablation behavior of ZrB₂-SiC protective coating for carbon/carbon composites // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41, No. 6. – Pp. 7677–7686. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.02.096.
22. Jin X., Fan X., Lu C., Wang T. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, No. 1. – Pp. 1–28. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.013.
23. Yang Y., Yang J., Fang D.-N. Research progress on thermal protection materials and structures of hypersonic vehicles // *Applied Mathematics and Mechanics*. – 2008. – Vol. 29, No. 1. – Pp. 51–60. DOI: 10.1007/s10483-008-0107-1.
24. Yang Y., Li K., Liu G. et al. Ablation-resistant composite coating of HfC-TaC-SiC for C/C composites deposited by supersonic atmospheric plasma spraying // *Journal of Ceramic Science and Technology*. – 2016. – Vol. 7, No. 4. – Pp. 379–386. DOI: 10.4416/JCST2016-00050.

- 25.** Молев Г.В., Мирзабеяни Н.С. Пути повышения стойкости углеродных материалов к окислению на воздухе при повышенных температурах // *Химия твердого топлива*. – 1998. – № 1. – С. 89–100.
- 26.** Кравецкий Г.А., Родионова В.В., Дворянчиков Ю.М., Колесников С.А. Углерод-керамические композиционные материалы с защитными эрозионно-стойкими покрытиями // *Новые огнеупоры*. – 2007. – № 2. – С. 47–53.
- 27.** Пат. RU 2253638 С1. Высокотемпературное покрытие // Солнцев С.С., Исаева Н.В., Ермакова Г.В., Максимов В.И.; заявитель и патентообладатель ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов». – № 2003131296/03; заявл. 28.10.2003; опубл. 10.06.2005.
- 28.** Змий В.И., Руденький С.Г., Кунченко В.В. и др. Жаростойкие комплексные покрытия на углеродных материалах // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2014. – Т. 2, № 90. – С. 158–161.
- 29.** Пат. RU 2522552 С2. Способ получения материала для высокотемпературного эрозионно-стойкого защитного покрытия / Терентьева В.С., Астапов А.Н., Еремина А.И.; заявитель и патентообладатель Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет). – № 2012146451/03. Заявл. 01.11.2012. Опубл. 20.07.2014.
- 30.** Zou B., Hui Y., Huang W. et al. Oxidation protection of carbon/carbon composites with a plasma-sprayed ZrB_2 -SiC-Si/Yb₂SiO₅/LaMgAl₁₁O₁₉ coating during thermal cycling // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35. – Pp. 2017–2025. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.01.015.
- 31.** Langlais F., Vignoles G.L. Chemical vapor infiltration processing of ceramic matrix composites // *Comprehensive Composite Materials*. – 2017. – Vol. 4. – Pp. 611–644. DOI: 10.1016/B0-08-042993-9/00105-4.
- 32.** Tang S.F., Hu C.L., Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2017. – Vol. 33. – Pp. 117–130. DOI: 10.1016/j.mst.2016.08.004.
- 33.** Naslain R., Langlais F., Vignoles G., Pailler R. The CVI-process: state of the art and perspective // *Ceramics Engineering and Science Proceedings*. – 2008. – Vol. 27. – Pp. 373–386. DOI: 10.1002/9780470291313.ch37.
- 34.** Xie C., Chen M., Wei X. et al. Synthesis and microstructure of zirconium diboride formed from polymeric precursor pyrolysis // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95, No. 3. – Pp. 866–869. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.05060.x.
- 35.** Kumar S., Bablu M., Ranjan A. et al. Fabrication of 2D C/C - SiC composites using PIP based hybrid process and investigation of mechanical properties degradation under cyclic heating // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – Pp. 3414–3423. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.189.

- 36.** *Motz G., Schmidt S., Beyer S.* The PIP-Process: properties and applications // *Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and their applications.* – 2008. – Pp. 165–186. DOI: 10.1002/9783527622412.ch7.
- 37.** *Huang Q.* Fabrication, structure and Application of High Performance Carbon/Carbon Composites // *Central South University Press, Changsha.* – 2010. – Pp. 423–427.
- 38.** *Nannetti C., Ortona A., Pinto D., Riccardi B.* Manufacturing SiC-Fiber-Reinforced SiC matrix composites by improved CVI/Slurry Infiltration/Polymer impregnation and pyrolysis // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2004. – Vol. 87, No. 7. – Pp. 1205–1209. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.tb20093.x.
- 39.** *Wang Y. Q., Zhou B. L., Wang Z. M.* Oxidation Protection of Carbon Fibers by Coatings // *Carbon.* – 1995. – Vol. 33, No. 4. – Pp. 427–433. DOI: 10.1016/0008-6223(94)00167-X.
- 40.** *Bacos M.P.* Carbon–Carbon Composites: Oxidation Behavior and Coatings Protection // *Journal de Physique IV.* – 1993. – Vol. 3. – Pp. 1895–1903. DOI: 10.1051/jp4:19937303.
- 41.** Пат. RU 2170220 C1. Способ получения углерод-углеродного композиционного материала // *Радимов Н.П., Чистяков Ю.К.*; заявитель и патентообладатель закрытое акционерное общество «ЭКО-Карбон». – № 99123491/03; заявл. 09.11.1999; опубл. 10.07.2001.
- 42.** *Dong Z.J., Li X.K., Yuan G.M. et al.* Fabrication of Protective Tantalum Carbide Coatings on Carbon Fibers Using a Molten Salt Method // *Applied Surface Science.* – 2008. – Vol. 254, No. 18. – Pp. 5936–5940. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.03.158.
- 43.** *Labruquere S., Blanchard H., Pailler R., Naslain R.* Enhancement of the Oxidation Resistance of Interfacial Area in C/C Composites. Part I: Oxidation Resistance of B-C, Si-B-C and Si-C Coated Carbon Fibres // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2002. – Vol. 22, No. 7. – Pp. 1001–1009. DOI: 10.1016/s0955-2219(01)00410-1.
- 44.** *Labruquere S., Blanchard H., Pailler R., Naslain R.* Enhancement of the Oxidation Resistance of Interfacial Area in C/C Composites. Part II: Oxidation Resistance of B-C, Si-B-C and Si-C Coated Carbon Performs Densified by Carbon // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2002. – Vol. 22, No. 7. – Pp. 1011–1021. DOI: 10.1016/s0955-2219(01)00411-3.
- 45.** *Landry C.C., Barron A.R.* MOCVD of Alumina-Silica Oxidation Resistant Coatings on Carbon Fibers // *Carbon.* – 1995. – Vol. 33, No. 4. – P. 381–387. DOI: 10.1016/0008-6223(94)00162-s.
- 46.** Пат. RU 2007257 C1. Способ подготовки углеродного волокна для получения металлокомпозиционного материала // *Скамьянова Т.Ю., Липчин Т.Н., Васенин В.И., Ковалев Ю.Г.*; заявитель и патентообладатель лаборатория жидкой штамповки Опытнo-конструкторское бюро «Темп». – № 4899955/02; заявл. 08.01.1991; опубл. 15.02.1994.
- 47.** *McKee D.W.* Oxidation Behavior and Protection of Carbon/Carbon Composites // *Carbon.* – 1987. – Vol. 25, No. 4. – Pp. 551–557. DOI: 10.1016/0008-6223(87)90197-7.

48. Baklanova N.I., Kulyukin V.N., Korchagin M.A., Lyakhov N.Z. Formation of carbide coatings on Nicalon fiber by gas phase transport reactions // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 1998. – Vol. 6, No.1. – Pp. 15–20. DOI: 10.1023/A:1022650907968.
49. Baklanova N.I., Zaitsev B.N., Titov A.T., Zima T.M. The Chemistry, Morphology, Topography of Titanium Carbide Modified Carbon Fibers // *Carbon*. – 2008. – Vol. 46, No. 2. – Pp. 261–271. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.11.019.
50. Baklanova N.I., Zima T.M., Boronin A.I. et al. Protective Ceramic Multilayer Coatings for Carbon Fibers // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201, No. 6. – Pp. 2313–2319. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.03.046.
51. Gadiou R., Serverin S., Gibot P. The Synthesis of SiC and TiC Protective Coatings for Carbon Fibers by the Reactive Replica Process // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 28, No. 11. – Pp. 2265–2274. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.02.022.
52. Cinibulk M.K., Hay R.S. Textured Magnetoplumbite Fiber-Matrix Interphase Derived from Sol-Gel Fiber Coatings // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 79, No. 5. – Pp. 1233–1246. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08578.x.
53. Zhitomirsky I. Electrophoretic and Electrolytic Deposition of Ceramic Coatings on Carbon Fibers // *Journal of the European Ceramic Society*. – Vol. 18, No. 7. – Pp. 849–856. DOI: 10.1016/S0955-2219(97)00213-6.
54. Trusty P. A., Boccaccini A. R., Butler E. G., Ponton C. B. Novel techniques for manufacturing woven fiber reinforced ceramic matrix composites. I. preform fabrication // *Materials and Manufacturing Processes*. – 1995. – Vol. 10, No. 6. – Pp. 1215–1226. DOI: 10.1080/10426919508935103.
55. Li X., Dong Z., Westwood A. et al. Preparation of a Titanium Carbide Coating on Carbon Fibre Using a Molten Salt Method // *Carbon*. – 2008. – Vol. 46, No. 2. – Pp. 305–309. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.11.020.
56. Dong Z.J., Li X.K., Yuan G.M. et al. Fabrication of Protective Tantalum Carbide Coatings on Carbon Fibers Using a Molten Salt Method // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 254, No. 18. – Pp. 5936–5940. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.03.158.
57. Fu Q. Study On the SiC Whisker-toughened Silicides and SiC/glass Oxidation Protective Coating, *Northwestern Polytechnical University*. – 2007.
58. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 24, No. 1. – Pp. 1–10. DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00129-8.
59. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Развитие работ по созданию покрытий для защиты углеродных материалов при высоких температурах (обзор по работам ИХС РАН) // *Физика и химия стекла*. – 2017. – Т. 43, № 2. – С. 156–171.

- 60.** *Yurishcheva A.A., Astopov A.N., Lifanov I.P., Rabinskiy L.N.* High temperature coatings for oxidation and erosion protection of heat-resistant carbonaceous materials in high-speed flows // *Key Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 771. – Pp. 103–117. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.771.103.
- 61.** *Лифанов И.П., Юрищева А.А., Астапов А.Н.* Анализ разработок в области жаростойких антиабляционных покрытий на углеродсодержащие материалы // *СТИН*. – 2019. – № 4. – С. 26–30.
- 62.** *Astopov A.N., Zhestkov B.E., Lifanov I.P., Rabinskiy L.N., Terentieva V.S.* Erosion-resistant enhancement of anti-oxidation coatings in hypersonic flows of air plasma // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 44, No. 6. – P. 5323–5334. DOI: 10.1007/s13369-018-3585-4.
- 63.** *Астапов А.Н., Лифанов И.П.* Работоспособность гетерофазных покрытий силицидного типа на УККМ в гиперзвуковых потоках воздушной плазмы [Электронный ресурс] // *Сборник докладов второй научно-практической конференции «Инновационные материалы и технологии»*. – Кубинка, Московская обл., РФ, 18 апреля 2017 г. – С. 48–49.
- 64.** *Астапов А.Н., Лифанов И.П., Юрищева А.А.* Анализ перспективных направлений в области жаростойких покрытий для УКМ // *Материалы XXIV Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова*. – Кременки, Калужская обл., РФ, 19 – 23 марта 2018 г. – Т. 1. – М.: ООО «ТРП», 2018. – С. 9–11.
- 65.** *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: 02.00.01 // *Симоненко Елизавета Петровна*. – М., 2016. – 550 с. – Библиогр.: С. 491–531.
- 66.** *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. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.026.
- 67.** *Scott C. D.* Wall Catalytic Recombination and Boundary Conditions in Nonequilibrium Hypersonic Flows // *Progress in Scientific Computing*. – 1992. – Vol. 8/9. – Pp. 176–250.
- 68.** *Астапов А. Н.* Разработка высокотемпературных защитных покрытий на углеродсодержащие композиционные материалы применительно к особотеплонагруженным элементам конструкций авиакосмической и ракетной техники: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 // *Астапов Алексей Николаевич*. – М., 2011. – 207 с. – Библиогр.: С. 174–193.
- 69.** *Лебедев П.Д., Смолин А.Г., Терентьева В.С., Холодков Н.В.* Работоспособность материалов с покрытиями в высокоэнтальпийных окислительных газовых потоках // *Известия Академии наук СССР. Металлы*. – М., 1988, № 5, С. 157–164.

- 70.** Громыко Ю.В. Влияние локального нагрева и охлаждения поверхности на ламинарно-турбулентный переход в гиперзвуковом пограничном слое: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.02.05 // Громыко Юрий Владимирович. – Новосибирск, 2015. – 138 с.
- 71.** Анпен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. – Л.: Изд-во «Химия», 1976. – 296 с.
- 72.** Бобров Г.В., Ильин А.А. Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование). – М.: Интермет Инжиниринг, 2004. – 624 с.
- 73.** Сазонова М.В., Баньковская И.Б., Горбатова Г.Н., Филипович В.Н. Жаростойкие защитные покрытия для углеродных материалов // *Неорганические материалы*. – 1995. – Т. 31, № 8. – С. 1072–1075.
- 74.** Анпен А.А. Химия стекла. – Л.: Изд-во «Химия», 1974. – 352 с.
- 75.** Fahrenholtz W.G. The ZrB_2 volatility diagram // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 88, No. 12. – Pp. 3509–3512. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00599.x.
- 76.** Tripp W.C., Graham H.C. Thermogravimetric study of the oxidation of ZrB_2 in the temperature range of 800 to 1500°C // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1971. – Vol. 118, No. 7. – Pp. 1195–1199. DOI: 10.1149/1.2408279.
- 77.** Wu H., Li H.J., Ma C. et al. $MoSi_2$ -based oxidation protective coatings for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 30, No. 15. – Pp. 3267–3270. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.06.007.
- 78.** Dhimi T.L., Bahl O.P., Awasthy B.R. Oxidation-resistant carbon-carbon composites up to 1700°C // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33, No. 4. – Pp. 479–490. DOI: 10.1016/0008-6223(94)00173-W.
- 79.** Levine S.R., Opila E.J., Halbig M.C. et al. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aero propulsion use // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 22, No. 14-15. – Pp. 2757–2767. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00140-1.
- 80.** Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience // *Journal of Materials Science*. – 2004. – Vol. 39, No. 19. – Pp. 5887–5904. DOI: 10.1023/B:JMSE.0000041686.21788.77.
- 81.** Li G.D., Xiong X., Huang B.Y., Zeng Y.L. Oxidized characteristic and oxidized mechanism of TaC coating // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. – 2007. – Vol. 17, No. 3. – Pp. 360–367.
- 82.** Wang Y.L., Xiong X., Zhao X.J. et al. Structural evolution and ablation mechanism of a hafnium carbide coating on a C/C composite in an oxyacetylene torch environment // *Corrosion Science*. – 2012. – Vol. 61. – Pp. 156–161. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.04.033.
- 83.** Wang S.L., Li K.Z., Li H.J., Zhang Y.L. Microstructure and ablation resistance of ZrC nanostructured coating for carbon/carbon composites // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 107. – Pp. 99–102. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.05.124.

- 84.** Wu H., Li H.-J., Fu Q.-G. et al. Microstructures and ablation resistance of ZrC coating for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2011. – Vol. 20, No. 6. – Pp. 1286–1291. DOI: 10.1007/s11666-011-9676-3.
- 85.** Zeng Y., Wang D., Xiong X. et al. Ablation-resistant carbide $Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26}$ for oxidizing environments up to 3000°C // *Nature Communications*. – 2017. – Vol. 8. – P. 1–9. DOI: 10.1038/ncomms15836.
- 86.** Yao X., Li H., Zhang Y., Wang Y. Oxidation and mechanical properties of SiC/SiC-MoSi₂-ZrB₂ coating for carbon/carbon composites // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2014. – Vol. 30, No. 2. – Pp. 123–127. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.09.006.
- 87.** Xiong X., Wang Y.L., Li G.D. et al. HfC/ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites // *Corrosion Science*. – 2013. – Vol. 77. – Pp. 25–30. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.06.042.
- 88.** Wang Y.L., Xiong X., Li G.D. et al. Preparation and ablation properties of Hf(Ta)C co-deposition coating for carbon/carbon composites // *Corrosion Science*. – 2013. – Vol. 66. – Pp. 177–182. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.09.016.
- 89.** Courtright E.L., Prater J.T., Holcomb G.R. et al. Oxidation of hafnium carbide and hafnium carbide with additions of tantalum and praseodymium // *Oxidation of Metals*. – 1991. – Vol. 36, No. 5-6. – Pp. 423–437. DOI: 10.1007/BF01151590.
- 90.** Wang D., Zeng Y., Xiong X. et al. Preparation and ablation properties of ZrB₂-SiC protective laminae for carbon/carbon composites // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, No. 9. – Pp. 14215–14222. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.06.010.
- 91.** Pavese M., Fino P., Badini C. et al. HfB₂/SiC as a protective coating for 2D C_f/SiC composites: effect of high temperature oxidation on mechanical properties // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202, No. 10. – Pp. 2059–2067. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.037.
- 92.** Shugart K., Patterson B., Lichtman D. et al. Mechanisms for variability of ZrB₂-30 vol% SiC oxidation kinetics // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 97, No. 7. – Pp. 2279–2285. DOI: 10.1111/jace.12911.
- 93.** Пат. RU 2082694 С1. 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 государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита. 92012719/03; заявл. 18.12.1992; опубл. 27.06.1997.
- 94.** Liu Q., Zhang L., Liu J. et al. The oxidation behavior of SiC-ZrC-SiC-coated C/SiC minicomposites at ultrahigh temperatures // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 93, No 12. – Pp. 3990–3992. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04178.x.

- 95.** Wang Y., Li H., Fu Q. et al. SiC/HfC/SiC ablation resistant coating for carbon/carbon composites // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206, No. 19-20. – Pp. 3883–3887. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.039.
- 96.** Jia Y., Li H., Feng L. et al. Ablation behavior of rare earth La-modified ZrC coating for SiC-coated carbon/carbon composites under an oxyacetylene torch // *Corrosion Science*. – Vol. 104. – Pp. 61–70. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.11.030.
- 97.** Jia Y., Li H., Fu Q. et al. Ablation behavior of ZrC-La₂O₃ coating for SiC-coated carbon/carbon composites under an oxyacetylene torch // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, No. 12. – Pp. 14236–14245. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.045.
- 98.** Pat. CN105695917A. High-temperature and ablation resistance TiB₂-MoSi₂ composite coating and preparation method thereof // Huang L., Niu Y., Zheng X. – June 22, 2016.
- 99.** Zheng Z., Zhao H., Li Z., Liu X., Wu B., Liu B. Research on microstructure and oxidation resistant property of ZrSi₂-SiC/SiC coating on HTR graphite spheres // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, No. 5. – Pp. 4795–4800. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.065.
- 100.** Yao X., Li H., Zhang Y., Wang Y. Oxidation and mechanical properties of SiC/SiC-MoSi₂-ZrB₂ coating for carbon/carbon composites // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2014. – Vol. 30, No. 2. – Pp. 123–127. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.09.006.
- 101.** Zhoua L., Fu Q., Huo C. et al. A novel oxidation protective SiC-ZrB₂-ZrSi₂ coating with mosaic structure for carbon/carbon composites // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, No. 12. – Pp. 14781–14788. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.05.108.
- 102.** Пат. RU 2002722 С1. Способ нанесения покрытия на изделия из углерод-углеродного композиционного материала // Богачев Е. А., Тимофеев А. Н., Постникова М. В., Зотов Ю. П.; заявитель и патентообладатель научно-производственное объединение «Композит». – 04912609; заявл. 18.02.1991; опубл. 15.11.1993.
- 103.** Terentieva V.S., Astapov A.N. Conceptual protection model for especially heat-proof materials in hypersonic oxidizing gas flows // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2018. – Vol. 59, № 6. – P. 709–718. DOI: 10.3103/S1067821218060172.
- 104.** Astapov A.N., Rabinskiy L.N. Investigation of destruction mechanisms for heat-resistant coatings in hypersonic flows of air plasma // *Solid State Phenomena*. – 2017. – Vol. 269. – P. 14–30. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.269.14.
- 105.** Wei W.-C. J., Wu T.-M. Oxidation of carbon/carbon composite coated with SiC-(Si/ZrSi₂)-ZrSi₂ // *Carbon*. – 1994. – Vol. 32, No. 4. – Pp. 605–613. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90079-5.
- 106.** Hu M.H., Li K.Z. Li H.J., Wang B., Ma H.L. Double layer ZrSi₂-ZrC-SiC/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites // *Surface Engineering*. – 2015. – Vol. 31, No. 5. – Pp. 335–341. DOI: 10.1179/1743294414Y.0000000428.

- 107.** *Hu M., Li K., Wang J.* Effect of Cr content on the microstructure and thermal properties of ZrSi₂-CrSi₂-SiC multiphase coating for the SiC coated C/C composites // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, No. 16. – Pp. 19357–19364. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.09.108.
- 108.** *Zheng Z.-J., Zhou P., Zhao H.-S., Li Z.-Q., Liu X.-X., Zhang K.-H., Liu B.* ZrSi₂-SiC/SiC anti-oxidant coatings prepared on graphite spheres by two-step pack cementation process // *Key Engineering Materials*. – 2017. – Vol. 727. – Pp. 953–958. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.727.953.
- 109.** *Liu F., Li H., Gu S., Yao X., Fu Q.* Spraying power influence on microstructure and bonding strength of ZrSi₂ coating for SiC coated carbon/carbon composites // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, No. 6. – Pp. 6619–6625. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.068.
- 110.** *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 377 с.
- 111.** *Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S.* Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, theory, technology, and products. – Elsevier, 2017. – p. 466.
- 112.** *Бобров Г.В., Ильин А.А., Спектор В.С.* Теория и технология формирования неорганических покрытий. – М.: Альфа, 2014. – 928 с.
- 113.** *Хокинг М., Васантасри В., Сидки П.* Металлические и керамические покрытия: получение, свойства и применение // *Под ред. Андриевского Р.А.: пер. с англ.* – М.: Мир, 2000. – 516 с.
- 114.** *Жестков Б.Е.* Комплекс стендов с индукционными подогревателями газа // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – Т. 14, № 19. – С. 63 – 69.
- 115.** *Жестков Б.Е.* Исследование термохимической устойчивости теплозащитных материалов // *Ученые записки ЦАГИ*. – 2014. – Т. XLV, № 5. – С. 62 – 77.
- 116.** *Жестков Б.Е., Штапов В.В.* Исследование состояния материалов в гиперзвуковом потоке плазмы // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2016. – Т. 82, № 12. – С. 58 – 65.
- 117.** Пат. RU 2437961 С1. Способ восстановления высокотемпературного кремнийсодержащего защитного покрытия на жаропрочных конструкционных материалах // *Терентьева В.С., Еремина А.И., Жестков Б.Е., Астапов А.Н.*; заявитель и патентообладатель Московский авиационный институт (государственный технический университет). – № 2010132004/02; заявл. 29.07.2010; опубл. 27.12.2011, Бюл. № 36.
- 118.** *Егоров И.В., Жестков Б.Е., Шведченко В.В.* Определение каталитической активности материалов при высоких температурах в гиперзвуковой трубе ВАТ-104 // *Ученые записки ЦАГИ*. – 2014. – Т. XLV, № 1. – С. 3–13.
- 119.** *Балдаев Л.Х., Борисов В.Н., Вахалин В.А. и др.* Газотермическое напыление // *Под ред. Балдаева Л.Х.* – М.: Маркет ДС, 2007. – 344 с.

- 120.** FACT – Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics [Электронный ресурс]: сайт – <http://www.crct.polymtl.ca/FACT/> (дата обращения 01.08.2019).
- 121.** Kublii V., Bondar A. Molybdenum – Silicon – Zirconium // *Landolt-Börnstein. Group IV: Physical Chemistry*. – 2010. – Vol. 11E3. – Pp. 428 – 434. DOI: 10.1007/978-3-642-00771-2_35.
- 122.** Yang Y., Bei H., Chen S., George E.P., Tiley J., Chang Y.A. Effects of Ti, Zr, and Hf on the phase stability of Mo_{ss} + Mo₃Si + Mo₅SiB₂ alloys at 1600°C // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58, No. 2. – Pp. 541 – 548. DOI:10.1016/j.actamat.2009.09.032.
- 123.** Должанский Ю.М., Новик Ф.С., Чемлева Т.А. Планирование эксперимента при исследовании и оптимизации свойств сплавов. – М.: ОНТИ, 1974. – 131 с.
- 124.** Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высш. шк., 1985. – 327 с.
- 125.** Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем. – М.: Metallurgia, 1985. – 256 с.
- 126.** Пат. RU 2685905 С1. Материал для жаростойкого защитного покрытия // Астапов А.Н., Терентьева В.С.; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)». – № 2017142183; заявл. 05.12.2017; опубл. 23.04.2019, Бюл. № 12.
- 127.** Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. Oxidation behavior of ZrB₂ composites doped with various transition metal silicides // *Corrosion Science*. – 2014. – Vol. 83. – Pp. 281 – 291. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.02.026.
- 128.** Lavrenko V.O., Panasyuk A.D., Grigorev O.M., Koroteev O.V., Kotenko V.A. High-temperature (to 1600 °C) oxidation of ZrB₂-MoSi₂ ceramics in air // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2012. – Vol. 51, No 1 – 2. – Pp. 102 – 107. DOI: 10.1007/s11106-012-9403-8.
- 129.** Sciti D., Brach M., Bellosi A. Oxidation behavior of a pressureless sintered ZrB₂-MoSi₂ ceramic composite // *Journal of Materials Research*. – 2005. – Vol. 20, No. 4. – Pp. 922 – 930. DOI: 10.1557/JMR.2005.0111.
- 130.** Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Ellerby D.T. Characterization of Zirconium Diboride for Thermal Protection Systems // *Key Engineering Materials*. – 2004. – Vols. 264 – 268. – Pp. 493 – 496. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.493.
- 131.** Mishra S.K., Das S., Ramchandrarao P. Microstructure evolution during sintering of self-propagating high-temperature synthesis produced ZrB₂ powder // *Journal of Materials Research*. – 2002. – Vol. 17, No. 11. – Pp. 2809 – 2814. DOI: 10.1557/JMR.2002.0408.
- 132.** Астапов А.Н., Погожев Ю.С., Лемешева М.В., Рупасов С.И., Вершинников В.И., Лифанов И.П., Рабинский Л.Н. Магнийтермический синтез и консолидация многокомпонентной порош-

ковой керамики в системе Zr-Si-Mo-B // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* – 2019. – № 1. – С. 30 – 41. DOI: 10.17073/1997-308X-2019-1-30-41.

133. Астапов А.Н., Левашов Е.А., Лифанов И.П., Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Прокофьев М.В., Рабинский Л.Н. Гетерофазные материалы в системе $ZrSi_2$ - ZrB_2 - $MoSi_2$: синтез, кинетика и механизмы окисления // *Материалы XXIV Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова.* – Кременки, Калужская обл., РФ, 19 – 23 марта 2018 г. – Т. 1. – М.: ООО «ТРИП», 2018. – С. 7 – 9.

134. Astarov A.N., Levashov E.A., Lifanov I.P., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Prokofiev M.V., Rabinskiy L.N. Heterophase materials in $ZrSi_2$ - ZrB_2 - $MoSi_2$ system: synthesis, kinetics and mechanisms of high-temperature oxidation // *HiSST: International Conference on High-Speed Vehicle Science Technology.* – Moscow, Russia, November 26-29, 2018. – P. 961/1 – 961/10.

135. Лифанов И.П., Астапов А.Н., Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Потанин А.Ю. Особенности получения и высокотемпературного окисления СВС-керамик в системе $ZrSi_2$ - ZrB_2 - $MoSi_2$ // *Сборник тезисов XLIII Академических чтений по космонавтике, посвященных памяти академика С.П. Королева и других выдающихся ученых – пионеров освоения космического пространства.* – Москва, РФ, 29 января – 01 февраля 2019 г. – Т. 2. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019. – С. 260 – 262.

136. Никитин В.И. Расчет жаростойкости металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 208 с.

137. Yeom H., Maier B., Mariani R., Bai D., Sridharan K. Evolution of multilayered scale structures during high temperature oxidation of $ZrSi_2$ // *Journal of Materials Research.* – 2016. – Vol. 31, No. 21. – Pp. 3409 – 3419. DOI: 10.1557/jmr.2016.363.

138. Astarov A.N., Nushtaev D.V., Rabinskiy L.N. Calculation of thermal stresses in a substrate – coating system // *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal.* – 2017. – Vol. 8 (4). – Pp. 267 – 286. DOI: 10.1615/CompMechComputApplIntJ.v8.i4.10.

139. Mursic Z., Vogt T., Frey F. High-temperature neutron powder diffraction study of $ZrSiO_4$ up to 1900 K // *Acta crystallographica. Section B.* – 1992. – Vol. 48, No. 5. – Pp. 584 – 590. DOI: 10.1107/S0108768192002982.

140. Anseau M.R., Biloque J.P., Fierens P. Some studies on the thermal solid state stability of zircon // *Journal of Materials Science.* – 1976. – Vol. 11, No. 3. – Pp. 578 – 582. DOI: 10.1007/BF00540943.

141. Kaiser A., Lobert M., Telle R. Thermal stability of zircon ($ZrSiO_4$) // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2008. – Vol. 28. – Pp. 2199 – 2211. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.040.

142. Kanno Y. Thermodynamic and crystallographic discussion of the formation and dissociation of zircon // *Journal of Materials Science.* – 1989. – Vol. 24, No. 7. – Pp. 2415 – 2420. DOI: 10.1007/BF01174504.

- 143.** Lebrun N., Perrot P. Oxygen – Silicon – Zirconium // *Landolt-Börnstein. Group IV: Physical Chemistry.* – 2010. – Vol. 11E3. – Pp. 543 – 563. DOI: 10.1007/978-3-642-00771-2_45.
- 144.** Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Kerans R.J. A model for the oxidation of ZrB_2 , HfB_2 and TiB_2 // *Acta Materialia.* – 2007. – Vol. 55, No. 17. – Pp. 5999 – 6010. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.07.027.
- 145.** Zhang X.-H., Hu P., Han J.-C. Structure evolution of ZrB_2 -SiC during the oxidation in air // *Journal of Materials Research.* – 2008. – Vol. 23, No. 7. – Pp. 1961 – 1972. DOI: 10.1557/JMR.2008.0251.
- 146.** Caurant D., Majerus O., Fadel E., Lenoir M., Gervais C., Pinet O. Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of SiO_2 - Na_2O - CaO - B_2O_3 glasses // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2007. – Vol. 90, No. 3. – Pp. 774 – 783. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01467.x.
- 147.** Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Prokofiev M.V., Lifanov I.P., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Vershinnikov V.I. Kinetics and mechanism of high-temperature oxidation of the heterophase $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 ceramics // *Ceramics International.* – 2019. – Vol. 45, No. 5. – P. 6392 – 6404. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.12.126.
- 148.** Лифанов И.П., Астанов А.Н. Исследование кинетики и механизма окисления керамики в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 при $1650^\circ C$ на воздухе // *Сборник аннотаций конкурсных работ 10-го Всероссийского межотраслевого молодежного конкурса научно-технических работ и проектов «Молодежь и будущее авиации и космонавтики».* – Москва, РФ, 19 – 23 ноября 2018 г. – М., 2018. – С. 294 – 296.
- 149.** Geßwein H., Pfrengle A., Binder J.R., Haußelt J. Kinetic model of the oxidation of $ZrSi_2$ powders // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2008. – Vol. 91, No. 2. – Pp. 517 – 523. DOI: 10.1007/s10973-007-8461-5.
- 150.** Sciti D., Silvestroni L., Saccone G., Alfano D. Effect of different sintering aids on thermo-mechanical properties and oxidation of SiC fibers – Reinforced ZrB_2 composites // *Materials Chemistry and Physics.* – 2013. – Vol. 137, No. 3. – Pp. 834 – 842. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.09.071.
- 151.** Zheng Z., Zhou P., Zhao H., Liu X., Liu B. Research on $ZrSi_2$ -SiC/SiC Anti-Oxidation Coating on HTR Graphite Spheres // *Transactions of the American Nuclear Society.* – Washington, D.C., USA, October 29 – November 2, 2017. – Vol. 117. – Pp. 608 – 612.
- 152.** Okamoto H. The Si-Zr (silicon-zirconium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* – 1990. – Vol. 11, No. 5. – Pp. 513 – 519.
- 153.** Астанов А.Н., Лифанов И.П., Прокофьев М.В. Высокотемпературное взаимодействие в системе $ZrSi_2$ - $ZrSiO_4$ и его механизм // *Электрометаллургия.* – 2019. – № 5. – С. 30 – 38. DOI: 10.31044/1684-5781-2019-0-5-30-38.

- 154.** Qhull (Quickhull) [Электронный ресурс] // www.qhull.org/download (дата обращения 01.07.2019).
- 155.** Barber C., Dobkin P., Huhbanpaa H. The quickhull algorithm for convex hulls // *ACM Transactions on mathematical software*. – 1996 – Vol. 22 (4). – Pp. 469 – 483.
- 156.** Беклемишев Д.В. Курс аналитической геометрии и линейной алгебры. – М.: Физико-математическая литература, 2002. – 376 с.
- 157.** Гребенникова И.В. Методы оптимизации. – Екатеринбург: УрФУ, 2017. – 148 с.
- 158.** Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
- 159.** Горбунов Н.С. Диффузионные покрытия на железе и стали. – М.: АН СССР, 1958. – 208 с.
- 160.** Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах. – М.: Машиностроение, 1979. – 224 с.
- 161.** Okamoto H. Mo-Si (Molybdenum-Silicon) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2011. – Vol. 32, No. 2. – P. 176.
- 162.** Осокин Е.Н., Артемьева О.А. Процессы порошковой металлургии. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 421 с.
- 163.** Пат. RU 2679774 С1. Способ получения жаростойкого стеклокерамического покрытия // Астапов А.Н., Барабанов Б.Н., Еремина А.И., Лифанов И.П.; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)». – № 2018107533; заявл. 01.03.2018; опубл. 12.02.2019, Бюл. № 5.
- 164.** Астапов А.Н., Лифанов И.П. Исследование параметров процесса обжига шликерных слоев при формировании защитных покрытий // *Тезисы докладов VII Международного научного семинара «Динамическое деформирование и контактное взаимодействие тонкостенных конструкций при воздействии полей различной физической природы»*. – Москва, РФ, 12 – 13 ноября 2018 г. – М.: ООО «ТР-принт», 2018. – С. 10 – 12.
- 165.** Астапов А.Н., Лифанов И.П., Погодин В.А., Прокофьев М.В., Рабинский Л.Н. Апробирование материалов системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 в шликерно-обжиговых технологиях объемной и поверхностной защиты углеродных композитов // *Материалы XXV Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова*. – Кременки, Калужская обл., РФ, 18 – 22 марта 2019 г. – Т. 1. – М.: ООО «ТРП», 2019. – С. 16 – 18.
- 166.** Astarov A.N., Levashov E.A., Lifanov I.P., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Prokofiev M.V. Heat-resistant coatings formed from SHS powder of the $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 system for carbon composites // *SHS 2019. XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – Moscow,

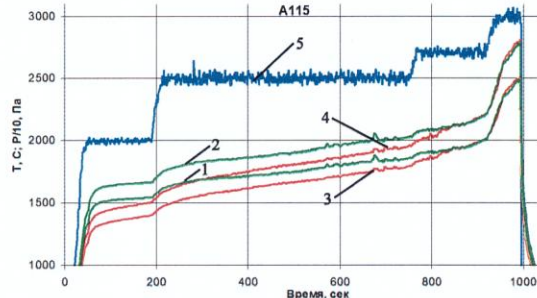
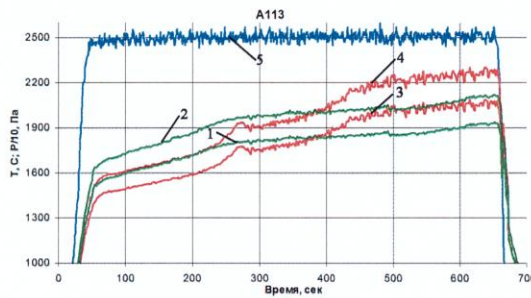
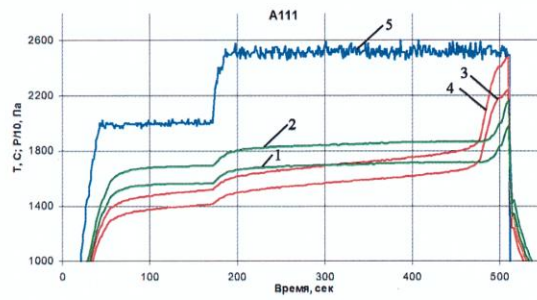
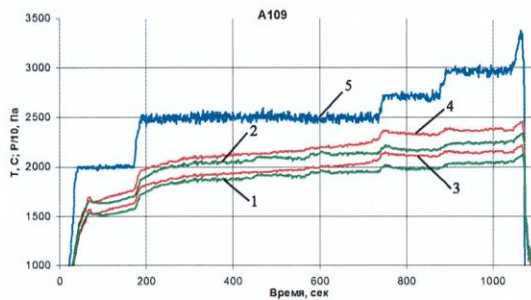
Russia, September 16 – 20, 2019. – Chernogolovka: IPCP RAS, 2019. – P. 36 – 39. DOI: 10.24411/9999-0014A-2019-10014.

167. *Лифанов И.П., Астапов А.Н., Прокофьев М.В., Рабинский Л.Н., Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Потанин А.Ю.* Жаростойкие покрытия для углеродсодержащих композитов, полученные из СВС порошков системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ // *Сборник тезисов докладов XXIII Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям.* – Санкт-Петербург, РФ, 07 – 09 октября 2019 г. (в печати).

168. *Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенков Д.В., Сорокин О.Ю., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л.* Исследование окислительной стойкости высокотемпературного покрытия на SiC-материале под воздействием высокоэнтальпийного потока // *Теплофизика высоких температур.* – 2017. – Т. 55, №6. – С. 704–711. DOI: 10.7868/S0040364417060059.

169. *Гращенков Д.В., Евдокимов С.А., Жестков Б.Е., Солнцев С.Ст., Штапов В.В.* Исследование термохимического воздействия потока воздушной плазмы на высокотемпературный керамический композиционный материал // *Авиационные материалы и технологии.* – 2017. – № 2 (47). – С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-31-40.

Номер образца	Покрытие	Система	Масса до испытаний, г	Масса после испытаний, г
A109	П2	ZrSi ₂ -MoSi ₂ -ZrB ₂	10,916	10,718
A111	П2 + Si	Si-ZrSi ₂ -MoSi ₂ -ZrB ₂	10,069	9,978
A113	П9	ZrSi ₂ -MoSi ₂ -ZrB ₂	10,754	10,799
A115	П9 + Si	Si-ZrSi ₂ -MoSi ₂ -ZrB ₂	10,758	10,159



Заключение:



1. Образцы из C_f/SiC композиционного материала с жаростойкими покрытиями на основе систем ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и Si-ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ выдержали газодинамические испытания при указанных режимах без значительных разрушений.

2. В процессе испытаний происходит окисление покрытий с образованием поверхностных оксидных пленок белого цвета. Идентификация состава пленок требует проведения структурно-фазовых исследований.

3. Жаростойкие покрытия на основе систем ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и Si-ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ могут быть рекомендованы для защиты от окисления и эрозии горячих элементов конструкций ракетно-космической техники из материалов на основе углерода, работающих в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками газов.

Начальник НИО-8

Начальник лаборатории 17 НИО-8

 Дроздов С.М.
 Жестков Б.Е.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему учителю и наставнику к.т.н. **А.Н. Астапову** – за выбор тематики и руководство, за постоянное внимание, всестороннюю поддержку и ценную помощь на всех этапах выполнения работы.

Автор глубоко признателен: сотрудникам НУЦ СВС НИТУ «МИСиС» – д.т.н., профессору **Е.А. Левашову**, к.т.н. **Ю.С. Погожеву**, к.т.н. **А.Ю. Потанину** – за выполненные ими работы по синтезу и консолидации порошковых керамик, за участие в обсуждении результатов; сотрудникам ФГУП «ЦАГИ» – к.т.н. **Б.Е. Жесткову**, **И.В. Сенюеву**, **В.В. Штапову** – за предоставление экспериментальной базы и выполненные ими газодинамические стендовые испытания; сотрудникам АО ВПК «НПО Машиностроения» – **С.А. Прудиус**, **И.В. Соловьевой**, **О.В. Новиковой** – за организацию и проведение работ по определению адгезионной прочности; сотрудникам МАИ – к.х.н., доценту **М.В. Прокофьеву** – за помощь при выполнении структурно-фазовых исследований и участие в обсуждении результатов, д.ф.-м.н., профессору **Л.Н. Рабинскому**, д.т.н., профессору **В.С. Терентьевой**, к.т.н. **С.А. Ситникову**, **В.А. Погдину**, **Г.В. Маркину** – за помощь на различных этапах исследования.

Автор также выражает благодарность сотрудникам кафедры «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения» МАИ за доброжелательность и содействие в становлении его как исследователя и преподавателя.