

На правах рукописи



ЛИФАНОВ ИВАН ПАВЛОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ
ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ
ЖАРОПРОЧНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В
СКОРОСТНЫХ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ ПОТОКАХ ГАЗОВ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель: – кандидат технических наук
Астапов Алексей Николаевич

Официальные оппоненты: – **Абраимов Николай Васильевич**,
доктор технических наук, профессор, филиал АО
«Объединенная двигателестроительная корпора-
ция» «Научно-исследовательский институт тех-
нологии и организации производства двигате-
лей», начальник отдела

– **Кирюханцев-Корнеев Филипп Владимирович**,
кандидат технических наук, доцент, ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский технологиче-
ский университет «МИСиС», ведущий научный
сотрудник

Ведущее предприятие: – Акционерное общество «Центральный научно-
исследовательский институт специального маши-
ностроения» (АО «ЦНИИСМ»), г. Хотьково

Защита диссертации состоится 19 декабря 2019 года в 11³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvorcovasv@mati.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/upload/iblock/3b2/Dissertatsiya_Lifanov-I.P..pdf

Автореферат разослан « ___ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета
доктор технических наук, профессор

Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Углеродсодержащие композиционные материалы (УКМ) 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 УКМ 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, гетерогенная рекомбинация), механического уноса (эрозия) и абляции. Организация эффективной системы защиты УКМ позволяет расширить температурно-временные границы их применения.

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 композиций 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 наблюдаются 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 ультравысокотемпературные керамики (УВТК) на базе боридов 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). 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 BO_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 обладают высокой каталитичностью, эффект от применения этих покрытий неоднозначен. Необходимы дальнейшие исследования, направленные на разработку покрытий, химический и фазо-

вый 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.

Цель работы состояла в разработке 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 MoV 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 $4 < b < 20$ 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 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.

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 ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂-ZrSiO₄.

3. Механизм и стадийность процессов химико-физического взаимодействия в системе ZrSi₂-ZrSiO₄ 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 ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и Si-ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂.

5. Закономерности и механизмы окисления на воздухе при температуре 1650°C покрытий на основе систем ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и Si-ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ на C_f/SiC композите.

6. Результаты комплексных исследований фазового состава, микроструктуры и жаростойкости компактных керамических материалов в системе ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂-ZrSiO₄ и сформированных на УКМ покрытий на основе систем ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и Si-ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂, 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 (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), совмещенная с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС), синхронный термический анализ (СТА), 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, необхо-

димым и достаточным количеством экспериментального 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 (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.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 работы, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, 4 статьи в журналах из перечня ВАК РФ, 15 материалов докладов в сборниках трудов симпозиумов и конференций.

Личный вклад автора. Поиск, анализ и обобщение литературных данных были проведены автором самостоятельно. Подготовка и проведение большей части экспериментов по формированию покрытий и изучению их жаростойкости осуществлены лично автором или при его непосредственном участии. Разработка плана исследования, анализ полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с соавторами.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 175 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка использованных источников из 169 наименований и одного приложения. Иллюстративный материал представлен в виде 58 рисунков и 27 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Аналитический обзор литературы

В главе приведен критический анализ литературных данных в области конструкционных материалов и жаростойких покрытий, пригодных для работы в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками окислительных газов. Обоснован выбор УКМ в качестве несущей основы. Рассмотрены ключевые направления организации защиты УКМ и показано, что наиболее эффективным является нанесение жаростойких покрытий. Сформулированы общие и специальные требования к покрытиям, предназначенным для эксплуатации в рассматриваемых условиях. Проведен анализ существующих технических решений в следующих классах покрытий: однофазные, многофазные на основе УВТК и многофазные с наличием относительно легкоплавкой фазы. Изучение их преимуществ и недостатков позволило разработать перспективную архитектуру жаростойкого покрытия и выбрать для ее реализации систему $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 . Предполагается, что основной слой покрытия должен быть представлен тугоплавкими каркасообразующими фазами (ZrB_2 , $MoSi_2$), обеспечивающими устойчивость слоя к стеканию и эрозии под воздействием скоростных потоков, и относительно легкоплавкой матрицей ($ZrSi_2$, эвтектики), отвечающей за сплошность структуры, залечивание внутренних дефектов и релаксацию напряжений при теплосменах. При окислении должен образовываться гетерогенный оксидный слой, представленный тугоплавкими частицами (ZrO_2), выполняющими схожую функцию с каркасом основного слоя и дополнительно обеспечивающими градиент температур в оксидном слое, и стеклофазой (боросиликатное стекло), затрудняющей диффузию кислорода, снижающей каталитичность поверхности и выступающей в роли залечивающей фазы. На основании выполненного анализа поставлена цель и сформулированы задачи исследования.

Глава 2. Материалы, оборудование и методики исследования

Гетерофазные порошки получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по схеме магнийтермического восстановления в реакторе СВС-8 (ИСМАН) из оксидного сырья – порошков SiO_2 (ч.д.а.), ZrO_2 (ч.д.а.), MoO_3 (ч.д.а.) и B_2O_3 (содержание основного вещества не менее 99,0 %). В качестве восстановителя использовали порошок магния марки МПФ-3 с содержанием активного компонента 98,5-99,5 %. Консолидацию синтезированных порошков в компактные керамики осуществляли горячим прессованием (ГП) на установке DSP-515 (Dr. Fritsch) в вакууме при 1200-1250°C, давлении 30 МПа и изобарической выдержке 10 мин. Образцы вырезали из компактов на электроэрозионном станке АРТА 200-2 (НПК «Дельта-Тест») и полировали на установке TegraPol-11 (Struers). Работы по синтезу и консолидации проводили в НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН.

Покрyтия формировали методом шликерно-обжигового наплавления в вакуумной печи СШВЭ-1.2.5/25 И2 (ООО «ОЗ ВНИИЭТО») в соответствии с разработанными режимами технологического процесса. В качестве связующего в шликерных композициях использовали раствор коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате, в качестве наполнителя – гетерофазные порошки на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 и кремний марки КР00. Покрyтия наносили на образцы из УКМ классов C_f/SiC (АО «НИИГрафит») и C_f/C (ООО «УКМ СИНТЕЗ», АО «ЦНИИСМ»).

Испытания на жаростойкость компактных керамик проводили методом периодического взвешивания образцов после окисления на воздухе при 1400 и 1650°C в камерных печах ТК.4.1400.1Ф (НПО «Термокерамика») и LHT 04/17 SW (Nabertherm) на базе 10 и 5 ч соответственно. Окисление образцов из C_f/SiC с покрyтиями при 1650°C с суммарной изотермической выдержкой 45 мин осуществляли в печи LHT 04/17 SW (Nabertherm), модифицированной под нижнюю загрузку.

Огневые газодинамические испытания C_f/SiC композитов с покрyтиями проводили в ФГУП «ЦАГИ» 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 ЛА в атмосферу Земли). Константу скорости гетерогенной рекомбинации атомов на поверхности покрyтий определяли по разности плотности теплового потока к исследуемым образцам и эталонному покрyтию, в качестве которого использовали МАИ Д5.

Массу и гидростатическую плотность определяли на аналитических весах GR-202 (AND) с точностью 10^{-4} г, истинную плотность – на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 (Micromeritics). Гранулометрический состав порошков изучали методом лазерной дифракции на приборе Analysette 22 Micro Tec Plus (Dr. Fritsch). Термический анализ порошков и связующего выполняли на приборе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) в динамической среде He. РФА проводили на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific). Шлифы изготавливали на прецизионном оборудовании фирмы Struers. Микроструктурные исследования выполняли с использованием СЭМ S-3400N (Hitachi) и EVO-40 (Carl Zeiss), оснащенных рентгеновскими ЭДС NORAN System (Thermo Fisher Scientific) и X-Max (Oxford Instruments) соответственно.

Спектральную излучательную способность покрyтий при комнатной температуре измеряли с помощью спектрофотометра SPECORD M40 (Carl Zeiss Jena). Адгезионную прочность определяли в соответствии с ГОСТ 32299-2013 на разрывной машине LFM-300 (Walter + Bai AG).

Расчет изобарно-изотермического потенциала ΔG химических реакций проводили с помощью online-калькулятора FACT (Ecole Polytechnique and McGill University).

Глава 3. Разработка и исследование материалов для защитных покрытий

При разработке жаростойких покрытий была выбрана следующая стратегия проведения исследований: на первых этапах – получение объемных (консолидированных) гетерофазных материалов с требуемой структурой и жаростойкостью, а затем – разработка технологии формирования из оптимальных составов тонкослойных покрытий на УКМ с воспроизводством структуры созданных материалов.

Для увеличения эффективности экспериментальных исследований применялись методы статистического планирования и оптимизации. На основе подхода Маклина и Андерсона составлен план эксперимента, включающий 15 точек, образующих усеченную четырехугольную призму внутри симплекса в системе Si-Zr-Mo-B. Исследуемая область составов охватывала, мас. %: 42,3-66,2 Zr; 20,7-40,5 Si; 4,2-16,3 Mo; 2,3-9,2 B. Выбор концентрационных границ по элементам обусловлен необходимостью исследования структуры и закономерностей окисления композиций с различным соотношением тугоплавкой (ZrB_2) и легкоплавкой ($ZrSi_2$) фаз (для одновременного обеспечения жаро- и эрозионной стойкости, способности к залечиванию дефектов и применимости шликерно-обжиговой технологии при формировании покрытий), а также дисилицидов $ZrSi_2$ и $MoSi_2$ (при отсутствии в открытых источниках сведений о диаграмме состояния между ними).

В соответствии с матрицей планирования методом СВС по схеме магнийтермического восстановления из оксидного сырья получена гетерофазная порошковая керамика и выполнена ее последующая консолидация методом ГП. Фазовый состав компактов представлен в табл. 1. По данным РФА основными фазами являются $ZrSi_2$, ZrB_2 , $MoSi_2$, а также $ZrSiO_4$ и/или $m-ZrO_2$, доли которых варьируются в зависимости от состава. Методом ЭДС установлено присутствие в образцах примеси магния с концентрацией в пределах 0,2-2,5 мас. %. Наличие оксидных фаз связано с неполным восстановлением магнием исходных оксидов в режиме горения и с окислением заготовок при ГП; наличие магния – с выбранной технологией синтеза. Гидростатическая плотность компактов составила 4,2-5,3 г/см³, истинная плотность – 4,6-5,5 г/см³, остаточная пористость главным образом – 2,5-5,5 %. Типичные микроструктуры ГП образцов приведены на рис. 1 на примере составов 2 и 7.

Табл. 1. Результаты РФА консолидированных образцов составов 1-15, мас. %

состав	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$ZrSi_2$	62	42	48	64	35	29	23	33	48	37	42	48	54	31	45
ZrB_2	14	13	18	11	44	46	47	44	33	31	28	30	13	45	26
$MoSi_2$	12	22	16	10	7	12	13	7	13	17	13	9	16	9	14
$ZrSiO_4$	12	20	-	14	13	12	9	5	6	12	17	13	17	11	15
$m-ZrO_2$	-	-	15	-	-	-	8	11	-	3	-	-	-	4	-
Si	следы	3	3 (Zr_2Si)	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-

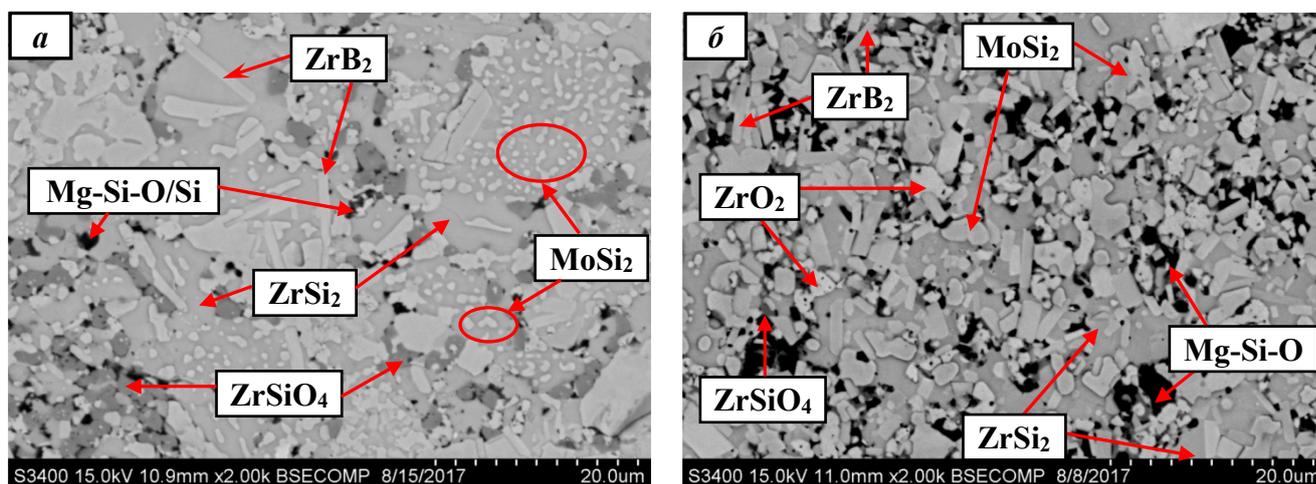


Рис. 1. Микроструктура ГП образцов составов 2 (а) и 7 (б)

Испытания на жаростойкость консолидированных образцов при 1400 и 1650°C на воздухе позволили установить, что кинетика их окисления подчиняется степенному закону $q^n = k \cdot t$, где q – удельный привес, мг/см²; k , n – параметры закона; t – время. Осредненные опытные данные по удельным привесам q_{Σ} составов 1-15 после 10 и 5 ч изотермической выдержки при 1400 и 1650°C соответственно, а также полученные при аппроксимации значения параметров k , n и коэффициента корреляции Пирсона r приведены в табл. 2. Значение показателя степени $n > 2$ указывает на эволюционные изменения в структуре формируемых оксидных пленок, приводящие к дополнительному повышению жаростойкости.

Табл. 2. Характеристики кинетики окисления компактов при 1400 и 1650°C

Состав	q_{Σ} , мг/см ²		k		n		r	
	1400°C	1650°C	1400°C	1650°C	1400°C	1650°C	1400°C	1650°C
1	3,906	73,342	0,033	978,629	2,158	2,933	0,997	1
2	3,770	41,798	0,037	49,525	2,372	2,579	0,997	1
3	22,743	145,234	0,542	$1,311 \cdot 10^6$	1,893	3,974	0,992	1
4	4,154	123,456	0,185	$1,792 \cdot 10^{10}$	3,3	6,080	0,995	1
5	25,942	101,424	1,281	$3,279 \cdot 10^3$	2,042	2,992	1	1
6	19,199	76,567	1,012	243,372	2,146	2,586	0,997	1
7	3,435	33,636	0,583	468,692	4,928	3,383	0,995	1
8	4,775	60,489	0,445	137,211	3,649	2,607	0,996	0,998
9	8,393	36,861	0,3	3,008	2,445	1,887	0,999	1
10	15,547	103,521	0,673	$3,997 \cdot 10^3$	2,197	3,014	0,999	1
11	10,051	103,115	0,505	$7,077 \cdot 10^3$	2,58	3,141	0,985	1
12	45,228	108,800	0,53	$1,315 \cdot 10^7$	1,515	4,705	1	1
13	4,930	99,444	0,036	$3,077 \cdot 10^4$	1,908	3,476	0,997	0,999
14	12,350	94,460	1,391	$1,668 \cdot 10^3$	2,682	2,890	0,999	1
15	16,307	99,371	0,336	$4,704 \cdot 10^4$	1,908	3,576	1	1

Комплексный анализ результатов выполненных структурно-фазовых исследований с привлечением методов РФА, СЭМ и ЭДС позволил установить следующее. Окисление компактов протекает главным образом по матричной фазе $ZrSi_2$, что связано с селективным окислением циркония в $ZrSi_2$, приводящим к образованию наряду с SiO_2 значительного количества ZrO_2 с высокой ионной проводимостью. Механизм окисления при $1400^\circ C$ 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 $MoSi_2$ (рис. 2а). Сегрегация магния связана с его высокой поверхностной активностью и реакционной способностью при взаимодействии с кислородом (по отношению к цирконию, кремнию и бору). При окислении компактов при $1650^\circ C$ образуется многослойная структура (рис. 2б), состоящая из слоя сложнолегированного силикатного стекла и подслоев на основе ZrO_2 и SiO_2 . Отмечена частичная диссоциация $ZrSiO_4$ и образование вторичных тугоплавких фаз MoB ($T_{пл} = 2600^\circ C$) и Mo_5Si_3 ($T_{пл} = 2180^\circ C$), что указывает на положительную роль фазы $MoSi_2$ в подавлении диффузии кислорода вглубь. Проанализировано влияние содержания исходных фаз $ZrSi_2$, $MoSi_2$ и ZrB_2 на структурно-морфологические особенности образующихся оксидных пленок и эффективность их защитного действия.

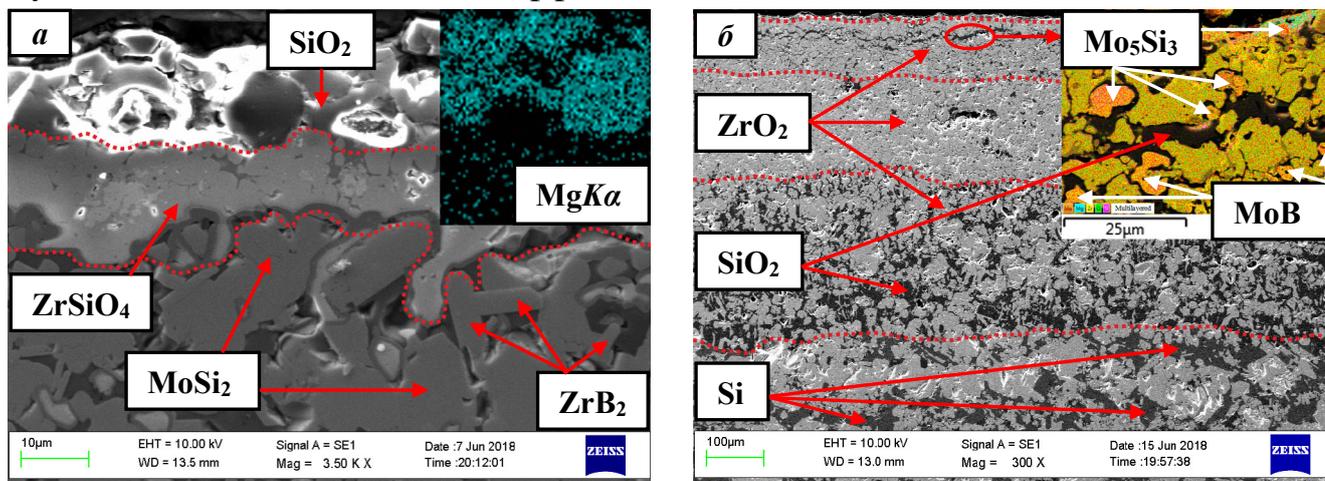
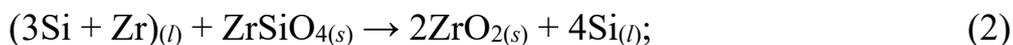
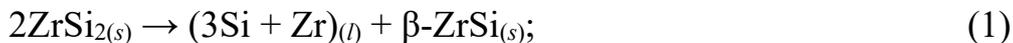


Рис. 2. Микроструктура компактов состава 2 после изотермического окисления:
а – $1400^\circ C$, 10 ч; **б** – $1650^\circ C$, 5 ч

Уже после 30 мин окисления при $1650^\circ C$ на поверхности компактов были обнаружены вздутия, свищи и выпотевающие капли. РФА, РЭМ и ЭДС выделений показали, что они состоят из $ZrSi_2$ в матрице металлического кремния. Также элементарный кремний был выявлен во внутренней части окисленных образцов при одновременном увеличении доли фазы $m-ZrO_2$, снижении количества $ZrSi_2$ и исчезновении $ZrSiO_4$. Предположение, что отмеченные изменения являются следствием окислительно-восстановительных реакций в системе $ZrSi_2-ZrSiO_4$ при температурах выше $1620^\circ C$ в условиях недостатка молекулярного кислорода, экспериментально

подтверждено. Предложен механизм физико-химического взаимодействия, включающий инконгруэнтное плавление дисилицида циркония $ZrSi_2$ с образованием расплава $(3Si + Zr)$ и тугоплавкого моносилицида циркония $ZrSi$ (1), окисление циркония из расплава $(3Si + Zr)$ кислородом, содержащимся в цирконе $ZrSiO_4$, до ZrO_2 (2) с одновременным конгруэнтным растворением $ZrSi$ в расплаве (3):



На базе приведенного полинома Шеффе неполной третьей степени построена адекватная (согласно критерию Фишера) регрессионная модель для прогнозирования жаростойкости керамик в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - $ZrSiO_4$ при их окислении на воздухе ($1650^\circ C$, 5 ч), вид которой после исключения статистически незначимых коэффициентов (согласно критерию Стьюдента) представлен соотношением (4):

$$\hat{q} = -10.966 \cdot x_1 + 10.381 \cdot x_2 + 60.274 \cdot x_3 - 25.89 \cdot x_4 + 1.411 \cdot x_1 \cdot x_4 - 1.381 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0.01 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0.075 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 1.275 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4, \quad (4)$$

где \hat{q} – удельный привес компактов, предсказанный моделью, mg/cm^2 ; x_1, x_2, x_3, x_4 – доли фаз $ZrSi_2, ZrB_2, MoSi_2, ZrSiO_4$ соответственно, мас. %. Построены расчетные диаграммы состав – жаростойкость в виде поверхностей отклика и кривых равной жаростойкости для составов с различным содержанием первичных фаз. Решена задача условной оптимизации составов с определением глобального и локального минимумов целевой функции (4) в исследуемом интервале концентраций.

Комплексный анализ результатов выполненных исследований совместно с решением задачи оптимизации позволили выбрать наиболее жаростойкие составы (в окрестности точек плана эксперимента, отвечающих составам 2, 7 и 9) для дальнейшей разработки технологии формирования из них защитных покрытий. Проведен синтез 3-х составов гетерофазной порошковой керамики, выполнены структурно-фазовые исследования порошков. Данные РФА и характеристики дисперсности приведены в табл. 3, где d и $D[4.3]$ – средние размеры частиц, вычисленные как центр тяжести гистограммы распределения частиц по линейному размеру и как условный размер, в котором сконцентрирован максимальный объем материала, соответственно; D_i – показывает, что i % частиц по объему имеет размер $\leq D$.

Табл. 3. Фазовый состав (мас. %) и интегральные характеристики гранулометрического состава (мкм) порошков для дальнейшего нанесения покрытий

Порошок	$ZrSi_2$	$MoSi_2$	ZrB_2	$ZrSi$	Si	d	$D[4.3]$	D_{10}	D_{50}	D_{90}
п2	53,6	27,7	15,3	-	3,4	6,54	5,97	0,8	4,6	13,1
п7	21,5	18,1	48,6	11,8	-	5,74	8,97	1,0	5,0	20,3
п9	44,3	17,7	35,8	-	2,2	7,21	7,39	0,8	5,0	16,0

Глава 4. Разработка технологии формирования защитных покрытий на УКМ

В основу разработки технологии формирования покрытий на УКМ положен метод обжигового наплавления защитных слоев, предварительно нанесенных из шликерных суспензий, наполнителями в которых выступают созданные гетерофазные порошковые материалы. Разработке режима термической обработки предшествовали исследования критических температур компонентов шликера.

Выполнены синхронные измерения в режимах дифференциального термического и термогравиметрического анализов порошков составов п2 и п7 в интервале температур 20-2010 и 20-1595°C соответственно. Достоверно установлены следующие эндотермические эффекты: сублимация кремния при температурах свыше 1250°C; образование жидких фаз (плавление кремния, сложных эвтектик) в интервалах 1331,7-1336,2 и 1441,2-1451,5°C (для состава п2), 1400,1-1431,1 и 1459,4-1467,4°C (для состава п7). Другие зарегистрированные эффекты требуют уточнений. Анализ бинарных фазовых диаграмм в системах Si-Zr и Si-Mo позволил дополнить найденные критические точки температурами плавления структурных составляющих: $ZrSi_2$ (1620°C), Si (1414°C), эвтектики Si-ZrSi₂ (1370°C) и Si-MoSi₂ (1400°C).

Экспериментально обоснован выбор раствора коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате в качестве связующего для приготовления шликерных суспензий. В сравнении с другими исследованными дисперсионными средами (5% водный раствор поливинилового спирта, дистиллированная вода с бентонитом) выбранное связующее обеспечивает более высокие реологические и технологические свойства шликера: устойчивость к седиментации частиц дисперсной фазы (стадия нанесения), прочность сцепления с УКМ (стадия сушки) и низкая доля пиролизного остатка при термодеструкции (стадия обжига). Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии установлено, что деструкция связующего происходит в интервале 120-700°C, причем область максимального пиролиза приходится на 125-175°C. Степень разложения составляет ~ 85-87 %.

Проведены параметрические исследования в технологическом цикле формирования покрытий на УКМ класса C_f/SiC в диапазоне температур 1550-1750°C в вакууме при давлении 8-9 мПа и в разреженной среде аргона при давлении 0,15-0,2 и 150-200 Па. Установлено, что обжиг в вакууме или в атмосфере аргона при давлении 0,15-0,2 Па не позволяют сформировать качественных покрытий из нанесенных шликерных композиций. Слои после термообработки представляли собой пористые спеки с низкими когезионной прочностью и адгезионной связью с УКМ. Методом РФА в спеках выявлено (в сравнении с наносимыми составами) снижение доли фазы $ZrSi_2$, исчезновение Si и образование более тугоплавких силицидов, обогащенных цирконием, – $ZrSi$ ($T_{nl} = 2210^\circ C$) и Zr_5Si_3 ($T_{nl} = 2180^\circ C$). Повышение тугоплавкости композиций наряду со снижением доли (или полным исчезновением) относительно

легкоплавких компонентов ($ZrSi_2$, Si, эвтектики в системе Si- $ZrSi_2$ - $MoSi_2$) приводят к невозможности реализации механизмов жидкофазного спекания порошков и образования сплошного защитного слоя. Избежать значительных потерь кремния и обеспечить сохранность фазового состава наносимых материалов в формируемых покрытиях позволило проведение термической обработки в среде аргона с давлением 150-200 Па, превышающем давление насыщенного пара кремния в исследованном интервале температур.

Установлено, что шликерные слои на основе порошков составов п2 и п9 формируются в компактные защитные покрытия в интервалах температур 1680-1700 и 1700-1725°C соответственно. Полученным покрытиям сообразно порошкам присвоено условное обозначение П2 и П9. Выявлены особенности структурообразования и морфологии формируемых покрытий. Установлено, что наряду с первичными фазами ($ZrSi_2$, ZrB_2 , $MoSi_2$) в структуре покрытий содержится 11-14 мас. % вторичной тугоплавкой фазы ZrC ($T_{пл} = 3490 \pm 50^\circ C$), представленной высокодисперсными частицами с линейным размером в пределах 1-2 мкм (рис. 3а). Также 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. Сформировать покрытие из порошка состава п7 в исследованном интервале температур не удалось по причине высокой доли тугоплавких компонентов в нем. Поэтому состав п7 был исключен из дальнейшего рассмотрения.

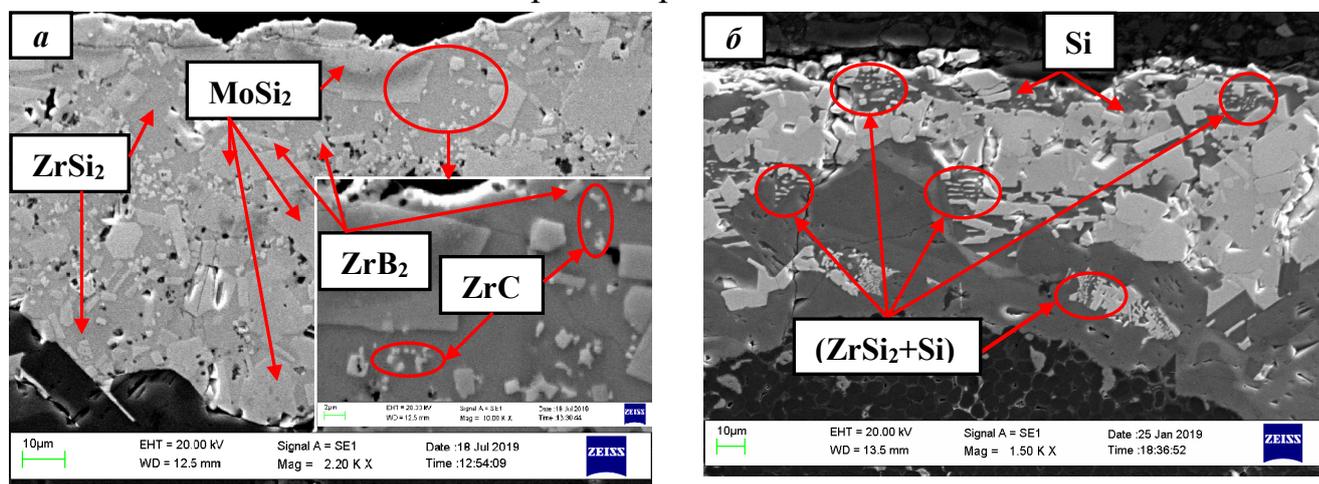
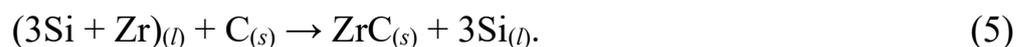


Рис. 3. Микроструктура покрытий на C_f/SiC композите: а – П2; б – П9+Si

Предложен механизм физико-химического взаимодействия в системе $ZrSi_2$ -C при температурах свыше $1620^\circ C$, включающий инконгруэнтное плавление дисилицида $ZrSi_2$ с образованием расплава ($3Si + Zr$) и тугоплавкого моносилицида $ZrSi$ (1), химическое взаимодействие циркония из расплава ($3Si + Zr$) с углеродом (5), образующимся при пиролизе связующего и в результате диффузии атомов из подложки, при одновременном конгруэнтном растворении $ZrSi$ в расплаве (3):



Для повышения сплошности структуры формируемых покрытий и компенсации потерь кремния в результате сублимации при термической обработке в условиях давления разрежения выполнены дополнительные исследования по нанесению поверх высушенного слоя шликера на основе порошка состава П2 / П9 тонкого слоя шликера из порошка элементарного кремния. Полученным покрытиям присвоено условное обозначение **П2+Si / П9+Si** соответственно. Установлено, что наряду с первичными фазами в структуре данных покрытий имеется незначительное количество дисперсных частиц SiC, формирование которых происходит в результате химического взаимодействия кремния с углеродом. Характерной отличительной чертой покрытий является присутствие в их структуре элементарного кремния в виде прослоек между слоями матрицы из ZrSi₂, а также прослоек из дисперсных частиц ZrSi₂ в матрице из кремния, напоминающих собой структуру эвтектического типа (рис. 3б). Высокодисперсные частицы ZrC в покрытиях не обнаружены. По-видимому, в условиях наличия избыточного кремния химическое равновесие реакции (5) в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна сдвигается в сторону исходных компонентов, препятствуя взаимодействию в системе Zr-C.

Разработан и апробирован рациональный режим термической обработки, обеспечивающий формирование на УКМ классов C_f/SiC и C_f/C качественных покрытий на основе систем ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и Si-ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ толщиной 80-120 мкм. 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 $T_{max} = 1680-1700^\circ\text{C}$ 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.

Глава 5. Исследование эксплуатационных и специальных свойств образцов из УКМ с защитными покрытиями

Исследованы кинетика и механизм окисления покрытий П2, П2+Si, П9, П9+Si 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 ZrO₂, склонными к твердофазному спеканию и образованию тугоплавкого каркаса. Выявлена различная степень селективного окисления кремния в частицах MoSi₂ 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.

Проведены огневые газодинамические испытания (ГДИ) C_f/SiC образцов с исследуемыми покрытиями. 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 %. Тепловой поток к испытываемым образцам составлял до 200 Вт/см². Все покрытия продемонстрировали работоспособность в рассматриваемых условиях, но наибольшую эффективность показало покрытие состава П2. Типичные результаты ГДИ представлены на рис. 4.

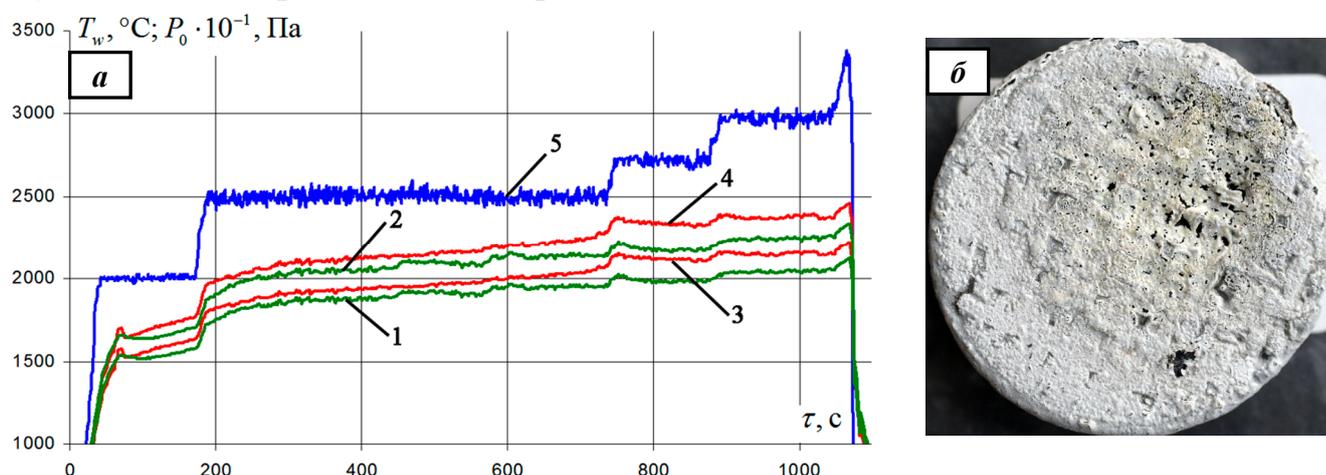


Рис. 4. Результаты ГДИ образца из C_f/SiC с покрытием П2: **а** – изменение параметров режима во времени; **б** – внешний вид образца после испытаний.

1, 2 – T_w лицевой поверхности образца в критической точке при $\epsilon = 0,7$ и $0,4$;
3, 4 – T_w лицевой поверхности образца в зоне максимального достигнутого нагрева при $\epsilon = 0,7$ и $0,4$; **5** – давление торможения в форкамере подогревателя

Установлено, что работоспособность покрытий в скоростных потоках воздушной плазмы обеспечивается структурно-фазовым состоянием основного слоя, образованием и эволюцией в процессе эксплуатации гетерогенной оксидной пленки (рис. 5). Увеличение рабочих температур свыше 1750-1800°С 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 способствует частичному сохранению стеклофазы во внутренних (подповерхностных) слоях из-за снижения давления насыщенных паров и, как следствие, приводит к замедлению распространения окисления вглубь.

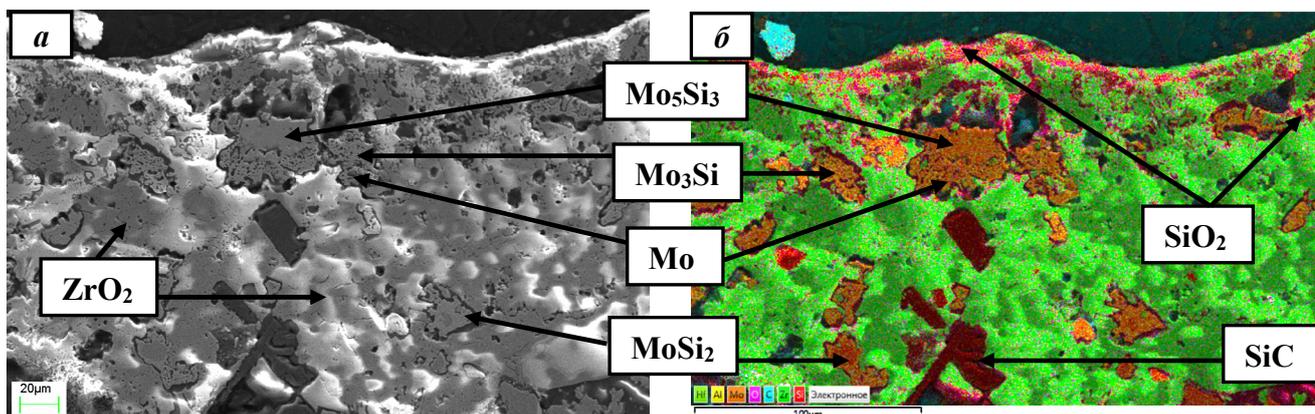


Рис. 5. Микроструктура (а) и комбинированное изображение (б) покрытия П2 на C_f/SiC вдали от эпицентра воздействия потока (после ГДИ по режиму, указанному на рис. 4а)

По результатам ГДИ выполнена оценка значений константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и азота K_w на поверхности исследуемых покрытий. 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 каталитичности в результате интенсивной сублимации поверхностной защитной пленки на основе кремнезема, инициируемой генерацией газообразного монооксида SiO.

Определена спектральная излучательная способность покрытий в исходном состоянии ($\epsilon_\lambda \sim 0,69 \pm 0,04$) и после огневых экспериментов в условиях взаимодействия с гиперзвуковыми потоками воздушной плазмы ($\epsilon_\lambda \sim 0,5 \pm 0,1$) в интервале длин волн излучения $\lambda = 500-900$ нм при комнатной температуре. Установленные различия связаны с разницей в физико-химических свойствах и состоянии поверхности покрытий (ϵ_λ возрастает при увеличении шероховатости, пористости и нарушении сплошности структуры поверхности). Установлена нижняя граница прочности адгезионной связи покрытий с C_f/SiC композитом, составляющая $\sim 12,5$ МПа.

Сформулированы предложения и рекомендации по возможному использованию разработок в реальном секторе экономики РФ.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Методом СВС по схеме магнийтермического 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 $\text{ZrSi}_2\text{-ZrSiO}_4$ 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 ZrSi_2 с образованием расплава ($3\text{Si} + \text{Zr}$) и тугоплавкой фазы ZrSi , окисление циркония из расплава ($3\text{Si} + \text{Zr}$) кислородом, содержащимся в цирконе ZrSiO_4 , до фазы ZrO_2 с одновременным конгруэнтным растворением ZrSi в расплаве.

4. Построена адекватная регрессионная модель для прогнозирования жаростойкости керамик в системе $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-ZrSiO}_4$ 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 $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ и $\text{Si-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ 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 $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, затем – до 800°C со скоростью $30^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ 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 $T_{max} = 1680\text{-}1700^{\circ}\text{C}$ со скоростью $50\text{-}55^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ 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 ос-

нове 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 $T_w > 1800^\circ C$ 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. Значение константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов и ионов для покрытия состава П2 находится в пределах $K_w = 5 \pm 2$ и 11 ± 3 м/с при $T_w = 1700-1900$ и $2000-2500^\circ K$ 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 $T_w = 1750-1800^\circ C$ 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

Статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ

1. Астапов А.Н., Лифанов И.П. Исследование возможности расширения границ использования известного жаростойкого защитного покрытия // *Технология металлов*. – 2016. – № 1. – С. 37 – 45.
2. 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.
3. Астапов А.Н., Лифанов И.П., Прокофьев М.В. Высокотемпературное взаимодействие в системе $ZrSi_2-ZrSiO_4$ и его механизм // *Электromеталлургия*. – 2019. – № 5. – С. 30 – 38.

4. 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 порошковой керамики в системе Zr-Si-Mo-B // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* – 2019. – № 1. – С. 30 – 41.

Статьи в журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science

1. Yurishcheva A.A., Astapov 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.

2. 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 ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ ceramics // *Ceramics International.* – 2019. – Vol. 45, No. 5. – Pp. 6392 – 6404.

3. Astapov 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. – Pp. 5323 – 5334.