

УДК 621.793 + 621.762.55 + 620.193.5
EDN FNHUEQ (<https://elibrary.ru/fnhueq>)
DOI 10.33113/mkmk.ras.2023.29.04.03



УВЕЛИЧЕНИЕ СТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЯ $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - ZrC К ОКИСЛЕНИЮ И АБЛЯЦИИ В СКОРОСТНОМ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНОМ ПОТОКЕ ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЫ*

Астапов А.Н.¹, Жестков Б.Е.², Сукманов И.В.¹, Терентьева В.С.¹

¹ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный
исследовательский университет)», г. Москва, Россия

²ФАУ «Центральный аэрогидродинамический институт
им. проф. Н.Е. Жуковского», г. Жуковский, Россия

АННОТАЦИЯ

Выполнена корректировка ранее рассмотренного состава порошковой смеси в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - Si в сторону снижения содержания относительно легкоплавких фаз $ZrSi_2$, $MoSi_2$ и увеличения доли тугоплавкой фазы ZrB_2 . Сформировано жаростойкое покрытие на C/C-SiC композите методом обжигового наплавления порошковой смеси при температуре 1750°C и давлении разрежения аргона 150-200 Па. Фазовый состав покрытия включает, мол. %: 23.2 $ZrSi_2$, 16.8 $MoSi_2$, 46.0 ZrB_2 и 14.0 ZrC . Синтез вторичной фазы ZrC осуществляется *in situ* в результате реакционного взаимодействия в системе $ZrSi_2$ -C. Проведены испытания на стойкость к окислению и абляции в условиях обтекания и нагрева поверхности в интервале $T_w = 1300$ -2350°C потоком воздушной плазмы при скорости 4.7-4.8 км/с и энтальпии торможения 48-50 МДж/кг. Показано, что выполненная корректировка состава обеспечила увеличение защитной способности покрытия при $T_w = 2200$ °C в 2.5 раза – вплоть до 170 с, а также повышение максимально допустимого уровня рабочих температур с $T_w = 2200$ до 2350°C. При этом средние значения удельной потери массы и скорости уноса массы покрытия снизились на 23 и 14% и составили 3.9 мг/см² и 13.1 мг/(см²·ч) соответственно. Получены оценки для значений константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов и ионов воздушной плазмы на поверхности покрытия: $K_w = 2 \pm 1$, 5 ± 2 , 9 ± 3 , 14 ± 3 и 19 ± 2 м/с при $T_w = 1300$ -1450, 1500-1750, 1800-1950, 2000-2150 и 2200-2350°C соответственно. Установлено снижение спектральной излучательной способности покрытия ε_λ от 0.69 ± 0.02 в исходном состоянии до 0.41 ± 0.02 после огневых испытаний в интервале длин волн $\lambda = 600$ -900 нм при комнатной температуре. Показано, что основными факторами, ограничивающими ресурс защитного действия покрытия, являются сквозное окисление матрицы $ZrSi_2$ и испарение модифицированного цирконием боросиликатного стекла, приводящее к увеличению в оксидной пленке доли фазы ZrO_2 с высокой анионной проводимостью и каталитической активностью.

Ключевые слова: покрытие; синтез; окисление; абляция; оксидная пленка; массоперенос; воздушная плазма; каталитичность; излучательная способность

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-29-01476

IMPROVEMENT OF ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂-ZrC COATING RESISTANCE TO OXIDATION AND ABLATION IN A HIGH-SPEED, HIGH-ENTHALPY AIR PLASMA FLOW

Astapov A.N.¹, Zhestkov B.E.², Sukmanov I.V.¹, Terentieva V.S.¹

¹Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

²Central Aerohydrodynamic Institute, Zhukovsky, Russia

ABSTRACT

The previously considered composition of the powder mixture in the ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂-Si system was adjusted in the direction of reducing the content of the relatively low-melting phases ZrSi₂, MoSi₂ and increasing the proportion of the refractory phase ZrB₂. A heat-resistant coating was formed on a C/C-SiC composite by firing the fusion of a powder mixture at a temperature of 1750°C and an argon rarefaction pressure of 150-200 Pa. The phase composition of the coating includes, they say. %: 23.2 ZrSi₂, 16.8 MoSi₂, 46.0 ZrB₂ and 14.0 ZrC. The synthesis of the ZrC secondary phase is carried out in situ as a result of reaction interaction in the ZrSi₂-C system. Tests on oxidation and ablation resistance under flow and surface heating conditions the range $T_w = 1300-2350$ °C with an air plasma flow at a speed of 4.7-4.8 km/s and a stagnation enthalpy of 48-50 MJ/kg. It is shown that the performed adjustment of the composition provided an increase in the protective ability of the coating at $T_w = 2200$ °C

in 2.5 times – up to 170 s, as well as increasing the maximum permissible operating temperatures level from $T_w = 2200$ to 2350°C. At the same time, the average values of specific mass loss and mass loss rate of the coating decreased by 23 and 14% and amounted to 3.9 mg/cm² and 13.1 mg/(cm²·h), respectively. Estimates were obtained for the values of the rate constant of heterogeneous recombination of air plasma atoms and ions on the coating surface: $K_w = 2 \pm 1, 5 \pm 2, 9 \pm 3, 14 \pm 3$ and 19 ± 2 m/s at $T_w = 1300-1450, 1500-1750, 1800-1950, 2000-2150$ and 2200-2350 °C, respectively. The spectral emissivity of the coating ε_λ was found to decrease from 0.69 ± 0.02 in the initial state to 0.41 ± 0.02 after fire tests in the wavelength range $\lambda = 600-900$ nm at room temperature. It is shown that the main factors limiting the resource of protective effect of the coating are the through oxidation of ZrSi₂ matrix and evaporation of zirconium-modified borosilicate glass, leading to an increase in the oxide film of the proportion of ZrO₂ phase with high anionic conductivity and catalytic activity.

Keywords: coating; synthesis; oxidation; ablation; oxide film; mass transfer; air plasma; catalyticity; emissivity

ВВЕДЕНИЕ

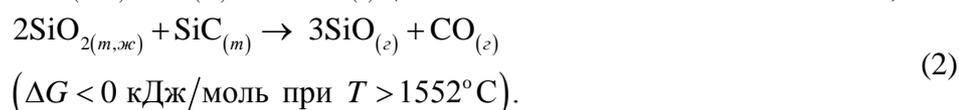
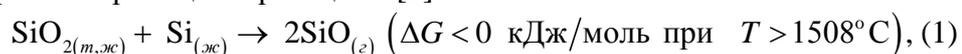
В настоящее время углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы рассматривают как наиболее перспективные для высокотемпературных применений в несущих конструкциях и теплозащитных системах ракетно-космической техники [1-3]. Нанесение жаростойких покрытий является эффективным методом повышения их антиокислительных свойств, устойчивости к эрозии и абляции.

В работе [3] исследовано жаростойкое покрытие экспериментального состава в системе ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂-ZrC. Его защитная способность на C/C-SiC композите в условиях взаимодействия с потоком воздушной плазмы при скорости

4.7-4.8 км/с и энтальпии торможения 48-50 МДж/кг составила не менее 600 с при температуре на поверхности $T_w = 1900^\circ\text{C}$, не менее 400 с при $T_w = 2000^\circ\text{C}$, не менее 220 с при $T_w = 2100^\circ\text{C}$ и не менее 70 с при $T_w = 2200^\circ\text{C}$. Повышение уровня рабочих температур и ресурса защитного действия покрытия возможно за счет снижения доли относительно легкоплавких фаз – матричной ZrSi_2 ($T_{пл} = 1620^\circ\text{C}$) и армирующей MoSi_2 ($T_{пл} = 2020^\circ\text{C}$) при увеличении доли тугоплавкой армирующей фазы ZrB_2 ($T_{пл} = 3245^\circ\text{C}$). Это предположение обусловлено несколькими факторами в совокупности.

Во-первых, уменьшение доли легкоплавких компонентов значительно снизит массоперенос реагентов через жидкую фазу (эвтектика ($\text{Si} + \text{ZrSi}_2 + \text{MoSi}_2$), Si , ZrSi_2) [4,5], что приведет к замедлению скорости окисления покрытия при эксплуатации.

Во-вторых, уменьшение доли силицидов ZrSi_2 и MoSi_2 в покрытии снизит долю газообразных продуктов (SiO и CO), генерируемых при окислении в результате взаимодействия элементарного Si и SiC с пленкой SiO_2 на ее внутренней границе по реакциям [3]



Это в свою очередь снизит вероятность образования полостей и каналов в формирующейся оксидной пленке, что обеспечит повышение ее сплошности, а, значит, и газоплотности. Следует отметить, что термодинамические расчеты реакций (1) и (2) проведены при остаточном давлении $P_{ост} = 3$ кПа, что соответствует условиям проведения огневых экспериментов в данной работе.

В-третьих, увеличение доли тугоплавкой фазы ZrB_2 повысит температуроустойчивость основного слоя покрытия и снизит упругость пара синтезируемого при окислении боросиликатного стекла, модифицированного катионами циркония [1,3,6]. К тому же уменьшение доли стеклофазы в результате снижения концентрации силицидов ZrSi_2 и MoSi_2 приведет к росту доли тугоплавкого оксида ZrO_2 ($T_{пл} = 2700^\circ\text{C}$) в составе пленки. Это благоприятно отразится на ее стойкости к абляции.

Целью настоящего исследования является корректировка ранее рассмотренного состава порошковой смеси в системе $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-Si}$, получение из нее покрытия на C/C-SiC композите методом обжигового наплавления и изучение его окислительной и абляционной стойкости в условиях обтекания и нагрева высокоскоростной воздушной плазмой вплоть до 2350°C . Работа является эволюционным развитием ранее выполненного исследования [3], в котором фазовый состав порошковой композиции включал, мол. %: 45 ZrSi_2 , 23 MoSi_2 , 17 ZrB_2 и 15 Si . В настоящем исследовании состав смеси скорректировали в соответствии с вышеприведенным обоснованием до следующего, мол. %: 37 ZrSi_2 , 14 MoSi_2 , 39 ZrB_2 и 10 Si .

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходными компонентами являлись порошок ZrSi_2 ТУ 6-09-03-15-75 дисперсностью 30-45 мкм, порошок MoSi_2 ТУ 6-09-03-395-74 дисперсностью

30-45 мкм, порошок ZrB_2 ТУ 6-09-03-46-75 дисперсностью 8-10 мкм и порошок Si электронного качества, полученный размолотом монокристаллов марки КЭФ-4.5, с размером частиц 45-63 мкм. Порошки смешивали и совместно измельчали до дисперсности 8-10 мкм в среде изопропилового спирта в высокоэнергетической шаровой мельнице SamplePrep 8000 M-230 (Spex, США) в контейнере из WC объемом 55 мл. В качестве мелющих тел использовали шары из WC диаметром 11.2 мм. Для улучшения сыпучести, снижения количества связанной и адсорбированной влаги, а также загрязнений органической природы осуществляли прокалывание порошковой композиции в потоке аргона в течение 5 ч при 350°C.

Покрытие формировали методом обжигового наплавления слоев из полученной порошковой смеси. В качестве подложки использовали образцы в виде дисков размером $\varnothing 30 \times 8.5$ мм из углерод-керамического композита класса C/C-SiC на основе вязкой углеродной ткани и комбинированной матрицы из кокса фенольной смолы, пиролитического углерода и SiC. Порошковую композицию смешивали с раствором коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате в соотношении 1:1.5. Полученную суспензию наносили на образцы кистью, а затем сушили на воздухе при температуре 80°C в течение 30 мин. Термическую обработку проводили до температуры 1750°C в вакуумной печи СШВЭ-1.2.5/25 И2 (ООО «ОЗ ВНИИЭТО», Россия) при давлении аргона в камере 150-200 Па.

Газодинамические испытания образцов выполняли на аэродинамическом стенде ВАТ-104 (ФАУ «ЦАГИ», Россия), оснащенный индукционным плазмотроном, по методике, изложенной в [3]. В процессе испытаний моделировали процессы термохимического взаимодействия образцов со скоростным потоком воздушной плазмы для условий полета перспективных возвращаемых летательных аппаратов в атмосфере Земли на высоте 80-100 км. Параметры модельного потока воздушной плазмы, как и в [3], находились в пределах: скорость 4.7-4.8 км/с; энтальпия торможения 48-50 МДж/кг; давление газа перед образцами – до 3.3 кПа; степень диссоциации воздуха 85-90%. Образцы устанавливали на расстоянии 56.0 мм от среза сопла плазмотрона диаметром 53.7 мм. Увеличение средней температуры поверхности образцов в процессе испытаний осуществляли путем ступенчатого повышения давления в форкамере подогревателя P_0 при постоянной мощности питания анода $W_a = 215 \pm 3$ кВт. Температуру на фронтальном торце образцов T_w в процессе испытаний измеряли пирометром VS-СТТ-285/Е/Р-2001 (ООО «Видеоскан», Россия) на длине волны 890 нм с учетом поправки на спектральную степень черноты покрытия в интервале $0.4 \leq \varepsilon_\lambda \leq 0.7$. Взвешивание образцов проводили на аналитических весах GR-202 (AND, Япония) с точностью 10^{-4} г.

Спектральную излучательную способность покрытия ε_λ при комнатной температуре определяли через отражательную способность, измеряемую с помощью спектрофотометра SPECORD M40 (Carl Zeiss Jena, Германия). В качестве стандарта использовали сульфат бария $BaSO_4$ с коэффициентом отражения равным 1. Константу скорости гетерогенной рекомбинации атомов и ионов K_w на активных центрах поверхности покрытия определяли по разности плотности теплового потока к эталонному и исследуемому составам в соответствии с методикой, изложенной в [3]. В качестве эталона использовали образцы из C/C-SiC композита с покрытием в системе Si-TiSi₂-MoSi₂-TiB₂ [5].

Микроструктурные исследования выполняли с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO-40 (Carl Zeiss, Германия), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Съемку вели во вторичных электронах. Элементный состав определяли при ускоряющем напряжении 8-15 кВ и токе зонда 0.5-3.0 нА. Съемку рентгенограмм выполняли по схеме Брэгга-Брентано на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с детектором Пельтье и медным анодом $\text{Cu } K_{\alpha}$. Съемку вели с шагом 0.02° при радиусе гониометра 520 мм со скоростью $0.5^{\circ}/\text{мин}$ в интервале углов $2\theta = 15-110^{\circ}$. Для выполнения качественного 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.). Расчет изобарно-изотермического потенциала ΔG (свободной энергии Гиббса) возможных химических реакций при синтезе и окислении проводили с помощью online-калькулятора FACT, разработанного в Ecole Polytechnique and McGill University (Канада) [7].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Состав и структура покрытия на C/C-SiC композите.

В таблице 1 приведен фазовый состав исходной порошковой смеси и сформированного из нее покрытия на C/C-SiC композите (по данным РФА). Основными фазами в составе покрытия являются первичные фазы ZrSi_2 , MoSi_2 и ZrB_2 . Кроме того, отмечается появление в покрытии вторичной фазы ZrC в количестве 14.0 мол. % и исчезновение элементарного кремния. Синтез фазы ZrC осуществляется *in situ* в результате химического взаимодействия ZrSi_2 с углеродом, образующимся вследствие пиролиза органического связующего в процессе термической обработки, а также диффундирующим из подложки C/C-SiC. Механизм реакционного взаимодействия в системе ZrSi_2 -C подробно рассмотрен в работе [3].

Таблица 1.

Фазовый состав исходной порошковой смеси и сформированного покрытия на композите C/C-SiC.

Образец	Содержание фаз, мол. %				
	ZrSi_2 (Cmcm)	MoSi_2 (I4/mmm)	ZrB_2 (P6/mmm)	Si (Fd-3m)	ZrC (Fm-3m)
Порошковая смесь	37.0	14.3	39.1	9.6	-
Синтезированное покрытие	23.2	16.8	46.0	-	14.0

Сравнительный анализ фазового состава сформированного покрытия (таблица 1) и покрытия, исследованного в работе [3], показывает, что выполненная корректировка состава порошковой смеси обеспечила снижение в покрытии объемной доли матричной ZrSi_2 и армирующей MoSi_2 фаз на 34 и 60% соответственно при одновременном увеличении объемной доли тугоплавкой фазы ZrB_2 на 110% и сохранении доли вторичной тугоплавкой фазы ZrC ($T_{пл} = 3490^{\circ}\text{C}$) на прежнем уровне (14.0 мол. % \approx 9.5 об. %). Дальнейшее снижение содержания матричной фазы ZrSi_2 нецелесообразно. Это объясняется необходимостью сохранения в формируемом покрытии минимально потребной

доли легкоплавкой фазы $ZrSi_2$ (~ 32-33 об. %) для обеспечения высоких показателей сплошности структуры и самозалечивающих свойств.

Согласно данным СЭМ и ЭДС, микроструктура покрытия представлена матрицей из $ZrSi_2$, внутри которой равномерно распределены частицы ZrB_2 в виде вытянутых до 5-8 мкм кристаллов правильной огранки, кубовидные частицы ZrC субмикронного размера и полиэдрические зерна $MoSi_2$ размером до 15-20 мкм. Увеличение линейных размеров зерен $MoSi_2$ по сравнению с их размером в порошке связано с процессами перекристаллизации, характерными для жидкофазного спекания [3]. Толщина полученного покрытия находится в пределах 90-120 мкм (в зависимости от рельефа поверхности композита). Схематическое изображение микроструктуры покрытия на композите с детализацией отмеченных фаз представлено на рис.1 в виде слоя 2 на подложке 1.

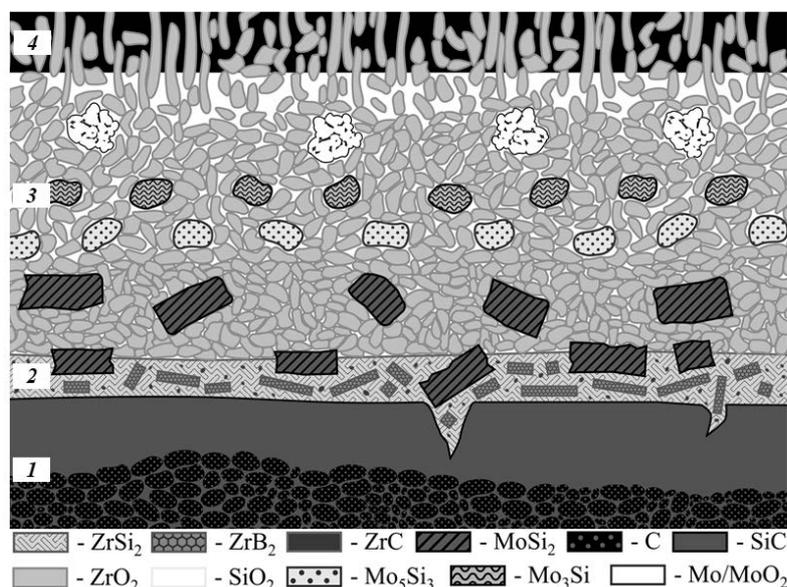


Рис.1. Схематическое изображение эволюции структуры покрытия в результате окисления и абляции в процессе огневого эксперимента. Слои: 1 – подложка из C/C-SiC композита; 2 – сформированное покрытие в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - ZrC ; 3 – подслоя оксидной пленки на основе спеченных частиц ZrO_2 и прослоек стеклофазы; 4 – наружная часть оксидной пленки с высокой пористостью, образованной в результате испарения стеклофазы.

2.2. Результаты газодинамических испытаний покрытия.

Испытания проводили в условиях ступенчатого газодинамического нагрева потоком воздушной плазмы в диапазоне температур на фронтальной поверхности образцов $T_w = 1300-2350$ °С. Давление в форкамере подогревателя P_0 изменяли от 10 до 25 кПа с шагом 5 кПа, а далее до 32.5 кПа с шагом 2.5 кПа. Время выдержки на каждой ступени испытаний τ составляло 120 с, за исключением ступеней при $P_0 = 30.0$ и 32.5 кПа, для которых $\tau = 150$ и 180 с соответственно. Объем выборки в этих экспериментах составил четыре образца. В целом установлена хорошая воспроизводимость опытных данных, свидетельствующая об идентичности физико-химических процессов, происходящих в исследуемом покрытии при его взаимодействии с воздушной плазмой, и о малой величине случайных ошибок.

Типичные результаты огневых экспериментов представлены на рис.2 в виде оценочных интервалов температур на фронтальном торце образца T_w (кривые 1 и 2) и профиля давления в форкамере подогревателя P_0 (кривая 3). Здесь же приведена фотография с изображением фронтальной поверхности покрытия после испытаний. Средние значения удельной потери массы и скорости уноса массы покрытия за время огневого эксперимента составили 3.9 мг/см^2 и $13.1 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{ч)}$ соответственно. Это ниже на 23 и 14% соответственно, чем для покрытия, исследованного в работе [3].

Из рис.2 видно, что защитная способность покрытия при температуре на поверхности $T_w = 2200^\circ\text{C}$ возросла в 2.5 раза в сравнении с составом, исследованным в работе [3], и составила не менее 170 с. При увеличении температуры вплоть до $T_w = 2350^\circ\text{C}$ покрытие сохраняет работоспособность не менее 110 с, тогда как для состава, рассмотренного в [3], максимально допустимый уровень температуры составил $T_w = 2200^\circ\text{C}$.

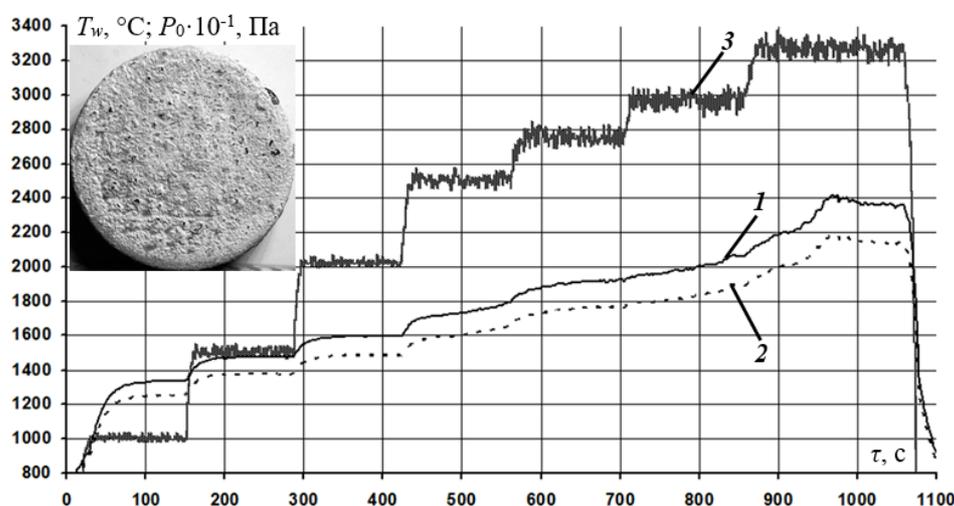


Рис.2. Результаты газодинамических испытаний образца C/C-SiC с покрытием в системе $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-ZrC}$ и внешний вид фронтальной стороны образца после испытаний: 1, 2 – оценочный интервал температур в критической точке фронтальной поверхности T_w , ограниченный сверху и снизу степенью черноты $\varepsilon_\lambda = 0.4$ и 0.7 соответственно; 3 – давление в форкамере подогревателя P_0 .

Установлено изменение спектральной излучательной способности покрытия ε_λ от 0.69 ± 0.02 в исходном состоянии до 0.41 ± 0.02 после огневых испытаний в интервале длин волн $\lambda = 600\text{-}900 \text{ нм}$ при комнатной температуре. Снижение степени черноты покрытия в процессе испытаний связано с образованием поверхностной оксидной пленки на основе ZrO_2 . Изменение степени черноты покрытия в процессе огневых экспериментов определило необходимость рассмотрения интервала температур в критической точке фронтальной поверхности образцов. С высокой степенью вероятности можно ожидать, что истинная температура T_w в начале испытаний, когда $\varepsilon_\lambda = 0.69 \pm 0.02$, будет близка к нижней границе, а после интенсификации процесса испарения боросиликатного стекла с поверхности при $\sim 1750\text{-}1800^\circ\text{C}$, когда ε_λ снижается

до 0.41 ± 0.02 , T_w будет определяться верхней границей (рис.2).

Обработка экспериментальных данных огневых испытаний позволили получить дополнительную информацию о каталитической активности покрытия по отношению к реакциям гетерогенной рекомбинации атомов и ионов воздушной плазмы (O, N, O⁺, N⁺, NO⁺). Полученные значения константы скорости гетерогенной рекомбинации K_w находятся в пределах 2 ± 1 , 5 ± 2 , 9 ± 3 , 14 ± 3 и 19 ± 2 м/с при $T_w = 1300-1450$, $1500-1750$, $1800-1950$, $2000-2150$ и $2200-2350$ °C соответственно. Видно, что K_w монотонно возрастает с увеличением температуры T_w , что позволяет отнести покрытие к категории средне каталитических.

Согласно данным СЭМ и ЭДС, в процессе огневого эксперимента на поверхности покрытия образуется относительно плотная гетерогенная оксидная пленка толщиной 90-120 мкм. Схематическое изображение микроструктуры формирующейся оксидной пленки с детализацией первичных и вторичных фаз приведено на рис.1. В наружной части пленки (слой 4) наблюдается значительное количество пор и разветвленных каналов, образующихся в результате испарения боросиликатного стекла, модифицированного катионами циркония. Ниже расположен подслоя из спеченных частиц ZrO₂ с единичными прослойками стеклофазы (слой 3). При этом сплошность структуры данного подслоя увеличивается по мере продвижения вглубь. Выявлена различная степень окисления частиц MoSi₂ по толщине оксидной пленки. В поверхностном слое присутствуют включения металлического Mo или оксида MoO₂, в объеме оксидной пленки – включения фаз Mo₃Si и Mo₅Si₃, а на границе раздела «оксидная пленка – покрытие» – исходные зерна MoSi₂ или включения со структурой ядро из MoSi₂ в оболочке из Mo₅Si₃. Объяснение данного эффекта рассмотрено в работе [3]. Ниже находится неокисленный слой покрытия (слой 2) толщиной до 15-20 мкм, что говорит о неполном исчерпании его защитных свойств при выбранном режиме огневых испытаний.

Для проведения РФА оксидную пленку стачивали алмазным надфилем с фронтальной поверхности образцов, а затем равномерно размещали тонким слоем на неотражающем монокристалле кварца. Качественно результаты РФА хорошо согласуются с результатами структурных исследований. Основной кристаллической фазой в составе пленки является *m*-ZrO₂ в моноклинной сингонии, наряду с которой присутствуют вторичные фазы Mo₅Si₃, Mo₃Si и твердый раствор Mo_{0.875}Zr_{0.125} на основе металлического молибдена. Наличие первичных фаз ZrSi₂, ZrB₂, ZrC и MoSi₂ свидетельствует о неполном окислении покрытия в процессе огневого эксперимента. Проведение количественного РФА невозможно по причине высокой степени гетерофазности исследуемой пробы и эффекта взаимного наложения рефлексов от разных фаз.

2.3. Механизм защитного действия покрытия.

При окислении покрытия образуется гетерогенная оксидная пленка. Она представлена поверхностным слоем боросиликатного стекла, модифицированного катионами циркония, с отдельно расположенными в нем частицами ZrO₂ и подслоем на основе ZrO₂ и SiO₂. Реакции окисления компонентов покрытия и взаимодействия продуктов окисления представлены в работе [3]. Часть синтезируемого стекла сохраняется в объеме оксидной пленки, другая часть –

переносится на поверхность, обеспечивая формирование сплошного стекловидного слоя. Основной движущей силой апвеллинга является объемное расширение, главным образом в результате окисления $ZrSi_2$. Синтез боросиликатного стекла снижает вязкость расплава и облегчает его транспорт к поверхности.

Растворение катионов циркония в стекле может протекать как по механизму внедрения, так и путем замещения катионов Si [3,6]. Образование более термодинамически устойчивой связи Zr-O относительно Si-O обуславливает увеличение высокотемпературной стабильности модифицированного стекла и снижение упругости пара.

Формирование внешнего стекловидного слоя создает эффективный барьер для диффузии кислорода, что способствует пассивации процессов окисления. Увеличение рабочих температур T_w свыше 1750-1800°C приводит к испарению стеклофазы с поверхности оксидной пленки и образованию пористой структуры на основе ZrO_2 с низким коэффициентом теплопроводности (термобарьерный слой). В результате по толщине покрытия наблюдается градиент температуры, что способствует частичному сохранению стеклофазы во внутренних слоях из-за снижения упругости пара и приводит к торможению диффузии кислорода вглубь покрытия. Наличие фаз, находящихся при эксплуатации в жидкотекучем (эвтектика ($Si+ZrSi_2+MoSi_2$), Si, $ZrSi_2$) или вязко-текучем ($SiO_2 \cdot B_2O_3$) состояниях, обеспечивает эффективное удаление газообразных продуктов (SiO , CO, B_2O_2 , MoO_3) и залечивание возникающих дефектов и несплошностей.

Основной причиной потери работоспособности покрытия является сквозное окисление матрицы $ZrSi_2$ и испарение стеклофазы, в результате чего на поверхности остается пористый спек на основе ZrO_2 с высокой анионной проводимостью. После полного исчерпания ресурса защитного действия покрытия начинается активное окисление матричной фазы SiC композита в результате взаимодействия с пленкой SiO_2 на ее внутренней границе по реакции (2). Это приводит к появлению, росту и разрыву газонаполненных пузырей в оксидной пленке, что влечет за собой потерю ее сплошности в результате «взламывания» изнутри. Окисление композита переходит из пассивного режима в активный в результате смены области протекания реакций на внешнедиффузионную. Увеличение температур способствует интенсификации отмеченных процессов.

ВЫВОДЫ

1. Сформировано жаростойкое покрытие на C/C-SiC композите методом обжигового наплавления порошковой смеси в системе $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2-Si$ при температуре 1750°C и давлении разрежения аргона 150-200 Па. Фазовый состав покрытия включает, мол. %: 23.2 $ZrSi_2$, 16.8 $MoSi_2$, 46.0 ZrB_2 и 14.0 ZrC . Синтез вторичной фазы ZrC осуществляется *in situ* в результате реакционного взаимодействия в системе $ZrSi_2-C$.

2. Проведены огневые испытания покрытия в условиях аэрогазодинамического обтекания и нагрева в интервале температур на его поверхности $T_w = 1300-2350$ °C потоком воздушной плазмы при скорости 4.7-4.8 км/с и энтальпии торможения 48-50 МДж/кг. Показано, что корректировка состава в сравнении с исследованным в [3], обеспечила увеличение защитной способности покрытия при $T_w = 2200$ °C в 2.5 раза – вплоть до 170 с, а также

повышение максимально допустимого уровня рабочих температур с $T_w = 2200$ до 2350°C . При этом средние значения удельной потери массы и скорости уноса массы покрытия снизились на 23 и 14% и составили 3.9 мг/см^2 и $13.1 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ соответственно.

3. Получены оценки для значений константы скорости гетерогенной рекомбинации атомов и ионов воздушной плазмы на поверхности покрытия: $K_w = 2 \pm 1, 5 \pm 2, 9 \pm 3, 14 \pm 3$ и $19 \pm 2 \text{ м/с}$ при $T_w = 1300-1450, 1500-1750, 1800-1950, 2000-2150$ и $2200-2350^\circ\text{C}$ соответственно. Установлено изменение спектральной излучательной способности покрытия ε_λ от 0.69 ± 0.02 в исходном состоянии до 0.41 ± 0.02 после огневых испытаний в интервале длин волн $\lambda = 600-900 \text{ нм}$ при комнатной температуре. Снижение ε_λ связано с образованием поверхностной оксидной пленки на основе ZrO_2 .

4. Показано, что основными факторами, ограничивающими ресурс защитного действия покрытия, являются сквозное окисление матрицы ZrSi_2 и испарение модифицированного цирконием боросиликатного стекла, приводящее к увеличению в оксидной пленке доли фазы ZrO_2 с высокой анионной проводимостью и каталитической активностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ni D., Cheng Y., Zhang J., Liu J.-X., Zou J., Chen B., Wu H., Li H., Dong S., Han J., Zhang X., Fu Q., Zhang G.-J. *Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings* // Journal of Advanced Ceramics. – 2022. – Vol.11. – No.1. – Pp.1-56. DOI: 10.1007/s40145-021-0550-6.
2. Астапов А.Н., Жаворонок С.И., Курбатов А.С., Рабинский Л.Н., Тушавина О.В. *Основные проблемы при создании систем тепловой защиты на базе структурно-неоднородных материалов и методы их решения* // Теплофизика высоких температур. – 2021. – Т.59. – №2. – С.248-279. DOI: 10.31857/S0040364421020010.
3. Астапов А.Н., Жестков Б.Е., Погодин В.А., Сукманов И.В. *Окислительная стойкость покрытия $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-ZrC}$ на C/C-SiC композите в скоростном высокоскоростном потоке воздушной плазмы* // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2023. – Т.29. – №1. – С.98-114. DOI: 10.33113/mkmc.ras.2023.29.01.07.
4. Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. *Oxidation behavior of ZrB_2 composites doped with various transition metal silicides* // Corrosion Science. – 2014. – Vol.83. – Pp.281-291. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.02.026.
5. Терентьева В.С., Астапов А.Н. *Концептуальная модель защиты особожаропрочных материалов в гиперзвуковых потоках окислительного газа* // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2017. – №3. – С.51-64. DOI: 10.17073/1997-308X-2017-3-51-64.
6. Cheng C., Li H., Fu Q., Guo L., Sun J., Yin X. *Effect of Zr doping on the high-temperature stability of SiO_2 glass* // Computational Materials Science. – 2018. – Vol.147. – Pp.81-86. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.01.051.
7. Facility for the analysis of chemical thermodynamics, <https://www.crct.polymtl.ca/factweb.php>. Дата обращения 06.11.2023.

REFERENCES

1. Ni D., Cheng Y., Zhang J., Liu J.-X., Zou J., Chen B., Wu H., Li H., Dong S., Han J., Zhang X., Fu Q., Zhang G.-J. *Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings*. Journal of Advanced Ceramics, 2022, Vol.11, No.1, Pp.1-56. DOI: 10.1007/s40145-021-0550-6.
2. Astapov A.N., Zhavoronok S.I., Kurbatov A.S., Rabinskiy L.N., Tushavina O.V. *Main problems in the creation of thermal-protection systems based on structurally heterogeneous materials and the methods of their solution: A Review*. High Temperature, 2021, Vol.59, No.2-6, Pp.346-372. DOI: 10.31857/S0040364421020010.
3. Astapov A.N., Zhestkov B.E., Pogodin V.A., Sukmanov I.V. *Okislitel'naya stojkost' pokrytiya $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - ZrC na C/C-SiC kompozite v skorostnom vysokoehntal'pynom potoke vozduшной plazmy [Oxidation resistance of $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - ZrC coating on C/C-SiC composite in a high-speed high-enthalpy flow of air plasma]*. Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktсии, 2023, Vol.29, No.1, Pp.98-114. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2023.29.01.07.
4. Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. *Oxidation behavior of ZrB_2 composites doped with various transition metal silicides*. Corrosion Science, 2014, Vol.83, Pp.281-291. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.02.026.
5. 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, No.6, Pp.709-718. DOI: 10.3103/S1067821218060172.
6. Cheng C., Li H., Fu Q., Guo L., Sun J., Yin X. *Effect of Zr doping on the high-temperature stability of SiO_2 glass*. Computational Materials Science, 2018, Vol.147, Pp.81-86. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.01.051.
7. Facility for the analysis of chemical thermodynamics, <https://www.crct.polymtl.ca/factweb.php>, 2023, November 6.

Поступила в редакцию 20 ноября 2023 года.

Сведения об авторах:

Астапов Алексей Николаевич – к.т.н., доц., кафедра «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», с.н.с. НИО-9 ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва, Россия; e-mail: lexxa1985@inbox.ru

Жестков Борис Евгеньевич – к.т.н., с.н.с., нач. лаб. №17 НИО-8 ФАУ «Центральный аэрогидродинамический институт им. проф. Н.Е. Жуковского», г. Жуковский, Россия; e-mail: bzhestkov@mail.ru

Сукманов Игорь Владимирович – асп., кафедра «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», инженер НИО-9 ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва, Россия; e-mail: igor8385@yandex.ru

Терентьева Валентина Сергеевна – д.т.н., проф., кафедра «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», в.н.с. НИО-9 ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва, Россия; e-mail: k903ter@mai.ru