



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

На правах рукописи

СУКМАНОВ ИГОРЬ ВЛАДИМИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБИДЫ И БОРИДЫ
ГАФНИЯ, ТИТАНА И НИОБИЯ, ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В
СКОРОСТНЫХ ПОТОКАХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ГАЗОВ**

Научная специальность 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Астапов Алексей Николаевич

Москва 2025 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1. Современные и перспективные материалы для жидкостных ракетных двигателей.....	14
1.2. Использование углеродных композитов в системах теплозащиты возвращаемых космических аппаратов и гиперзвуковых самолетов гражданского назначения.....	18
1.3. Технологии получения керамических матриц в УККМ.....	22
1.4. Особенности высокотемпературных свойств УККМ в зависимости от состава матрицы.....	24
1.4.1. Композиты типа C_f /УВТК и их стойкость к абляции.....	24
1.4.2. Композиты типа C_f /C-УВТК и их стойкость к абляции.....	27
1.4.3. Композиты типа C_f /C-SiC-УВТК и их стойкость к абляции.....	32
1.4.4. Композиты типа C_f /SiC-УВТК и их стойкость к абляции.....	43
1.5. Зависимость высокотемпературных свойств УККМ от структурных особенностей, определяемых методом изготовления.....	52
1.5.1. Влияние технологических факторов на микроструктуру и абляционные свойства УККМ.....	52
1.5.2. Влияние модификаций на микроструктуру и абляционные свойства УККМ..	57
1.5.3. Влияние жаростойких защитных покрытий на абляционные свойства УККМ	61
1.6. Заключение по главе 1. Постановка цели и задач исследования.....	61
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	64
2.1. Исходные компоненты и материалы.....	64
2.2. Методики изготовления экспериментальных образцов.....	66
2.2.1. Изготовление компактов в системах Hf-Nb-B ₄ C и Hf-Nb-B ₄ C-C	66
2.2.2. Изготовление образцов жаростойкого УККМ на основе ТДМФСН.....	66
2.2.3. Изготовление образцов жаростойких УККМ на основе ФФС.....	67
2.2.4. Формирование жаростойкого покрытия на образцах УККМ.....	68
2.3. Методики физико-механических испытаний.....	68
2.3.1. Определение открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей	68
2.3.2. Испытания на трехточечный поперечный изгиб.....	69
2.4. Методики физико-химических исследований.....	69
2.4.1. Рентгеноструктурный фазовый анализ.....	69
2.4.2. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная	

спектроскопия.....	70
2.4.3. Синхронный термический анализ.....	71
2.4.4. Термодинамические расчеты.....	72
2.5. Методики определения эксплуатационных и функциональных свойств.....	72
2.5.1. Огневые испытания в скоростном потоке воздушной плазмы (внешняя задача аэродинамики и теплопереноса).....	72
2.5.2. Огневые испытания в скоростном потоке воздуха (внутренняя задача аэродинамики и теплопереноса).....	73
2.5.3. Характеристики стойкости к абляции.....	74
2.5.4. Излучательная способность.....	74
2.5.5. Каталитическая активность поверхности.....	74
2.5.6. Теплопроводность.....	75
ГЛАВА 3. НОВЫЙ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ УККМ С УВТК КОМПОНЕНТАМИ МАТРИЦ И ЕГО АПРОБАЦИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ЖАРОСТОЙКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ТДМФСН.....	76
3.1. Новый методологический подход к созданию УККМ с УВТК компонентами матриц.....	76
3.2. Исследование реакционного взаимодействия в системах Hf-Nb-B ₄ C и Hf-Nb-B ₄ C-C... ..	78
3.2.1. Состав и структура синтезированных керамических композиций.....	78
3.2.2. Реакционное взаимодействие в системах Hf-Nb-B ₄ C и Hf-Nb-B ₄ C-C.....	85
3.3. Выбор связующего и исследование его пиролиза для технологии УККМ.....	87
3.4. Апробация подхода при создании жаростойкого УККМ в системе C _f /C-HfC-HfB ₂ -TiC-TiB ₂ -NbC-NbB ₂ -B ₄ C-SiC на основе ТДМФСН.....	90
3.4.1. Получение, состав, структура и физико-механические свойства УККМ.....	90
3.4.2. Анализ причин высокой пористости УККМ на основе ТДМФСН.....	97
3.4.3. Реакционное взаимодействие в системе Hf-Nb-B ₄ C-C-TiC-TiB ₂	98
3.4.4. Результаты огневых испытаний УККМ в скоростном потоке воздушной плазмы (внешняя задача). Эксплуатационные и функциональные свойства УККМ.....	99
3.4.5. Результаты структурных исследований УККМ после огневых испытаний.....	102
3.4.6. Стойкость УККМ к абляции в скоростном потоке воздушной плазмы.....	109
3.4.7. Результаты огневых испытаний УККМ в скоростном потоке воздуха (внутренняя задача).....	113
3.5. Заключение по главе 3.....	114
ГЛАВА 4. АПРОБАЦИЯ ПОДХОДА ПРИ СОЗДАНИИ ЖАРОСТОЙКИХ УККМ В СИСТЕМЕ C _f /C-HfC-HfB ₂ -TiC-TiB ₂ -NbC-NbB ₂ -B ₄ C НА ОСНОВЕ ФФС.....	117
4.1. Исследование термической деструкции ФФС для технологии УККМ.....	117

4.2. Аprobация подхода при создании жаростойкого УККМ в системе $C_f/C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C$ (состав I) на основе ФФС.....	118
4.2.1. Получение, состав, структура и физико-механические свойства УККМ.....	118
4.2.2. Результаты огневых испытаний УККМ в скоростном потоке воздуха (внутренняя задача) и его стойкость к абляции.....	123
4.3. Разработка жаростойкого УККМ в системе $C_f/C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C$ (состав II) на основе ФФС.....	126
4.3.1. Получение, состав, структура и физико-механические свойства УККМ.....	126
4.3.2. Результаты огневых испытаний УККМ в скоростном потоке воздушной плазмы (внешняя задача). Эксплуатационные и функциональные свойства УККМ.....	132
4.3.3. Результаты структурных исследований УККМ после огневых испытаний и его стойкость к абляции.....	136
4.3.4. Результаты огневых испытаний УККМ в скоростном потоке воздуха (внутренняя задача) и его стойкость к абляции.....	140
4.4. Аprobация способа получения жаростойкого покрытия на поверхности УККМ (состав II, ФФС) и исследование его эффективности в скоростном потоке воздушной плазмы (внешняя задача).....	143
4.5. Предложения и рекомендации по использованию разработок в реальном секторе экономики.....	147
4.6. Заключение по главе 4.....	148
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	151
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	154
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт об использовании результатов исследования.....	178

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВТО – высокотемпературная термическая обработка;

ДМФСН – полидиметилфенилсилазан;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ЖРД – жидкостной ракетный двигатель;

КЛТР – коэффициент линейного температурного расширения;

МКС – Международная космическая станция;

ПАН – полиакрилонитрил;

ПВС – поливиниловый спирт;

ПУ – пиролитический углерод, пироуглерод;

РФА – рентгеноструктурный фазовый анализ;

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ТДМФСН – термостабилизированный полидиметилфенилсилазан;

УВТК – ультравысокотемпературная керамика;

УККМ – углерод-керамический композиционный материал;

УУКМ – углерод-углеродный композиционный материал;

ФФС – фенолформальдегидная смола;

ЭДС – энергодисперсионный спектрометр;

C_f – углеродное волокно;

CLVD – химическое осаждение паро-жидкофазным методом;

CR – карботермическое восстановление;

CVI / CVD – химическая инфильтрация / осаждение из газовой фазы;

G – графитизация;

HD – гидротермальное осаждение;

HP – горячее прессование;

HSLSI – пропитка суспензией с высоким содержанием твердых частиц;

ICVI – изотермическая химическая инфильтрация паров;

LMI – инфильтрация жидкого металла;

LPS – жидкофазное спекание;

LSI – инфильтрация жидким кремнием;

LTHP – низкотемпературное горячее прессование;

PIP – инфильтрация и пиролиз элементоорганического прекурсора;

PPI – предварительная инфильтрация золя порошка;

RHP – реактивное горячее прессование;
RMI – реактивная инфильтрация расплава;
SG – золь-гель технология;
SI – пропитка суспензией / шликером;
SIP – инфильтрация и пиролиз суспензии / шликера;
SP – суспензионная паста;
SPS – искровое плазменное спекание;
TCVI – химическая инфильтрация паров с температурным градиентом;
VPI – пропитка под давлением в вакууме;
VSI – инфильтрация парами кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Углерод-керамические композиционные материалы (УККМ) в настоящее время рассматривают как наиболее перспективные для неохлаждаемых сопловых насадков жидкостных ракетных двигателей разгонных блоков и систем тепловой защиты планеров многоразовых аэрокосмических летательных аппаратов.

При окислении композитов $C_f/C-SiC$ и $C_f/Si-B-C-N$ с матрицами на основе соединений кремния образуются пленки на базе силикатного / боросиликатного стекла. Пребывая в вязкотекучем состоянии, стеклофаза заполняет поры, пустоты и дефекты в структуре, что обуславливает реализацию эффекта самозалечивания. Защитные свойства пленок, как правило, сохраняются до температуры $\sim 1650-1700$ °С. При дальнейшем нагреве происходит переход к активному окислению Si , SiC , Si_3N_4 , Si_2N_2O , в результате которого генерируется газообразная моноокись SiO . Это приводит к появлению, росту и разрыву газонаполненных пузырей в пленках, что влечет за собой потерю их сплошности в результате «взламывания» изнутри и обуславливает смену режима окисления с диффузионного на кинетический. Это интенсифицирует абляцию композитов, т.е. их разрушение, сопровождающееся окислением и уносом массы, при воздействии скоростных высокосубзвуковых потоков кислородсодержащих газов.

Основные усилия исследователей сосредоточены на создании УККМ, матрица которых главным образом представлена ультравысокотемпературными керамиками (УВТК) на основе карбидов и/или боридов переходных металлов IV группы периодической системы (Me^{4+} – Zr и/или Hf) и SiC (реже Si_3N_4 или $MeSi_2$). При их окислении формируются многослойные гетерогенные пленки, включающие силикатное / боросиликатное стекло, модифицированное катионами Me^{4+} , и частично спеченные зерна $MeO_2/MeSiO_4$, образующие тугоплавкий каркас. Увеличение температуры до уровня $\sim 1800-1900$ °С и выше в сочетании с воздействием потока газов приводит к интенсификации процессов испарения и механического уноса стеклофазы с поверхности пленок. В результате происходит оголение пористого каркаса на основе MeO_2 , что способствует увеличению каталитических и снижению излучательных характеристик пленок. Наличие градиента температуры по толщине пленок обуславливает сохранение части стеклофазы в их объеме, что приводит к реализации жидкофазного спекания ряда зерен $MeO_2/MeSiO_4$. Окисление УККМ лимитируется встречной диффузией реагентов через дефекты и каналы в пленках. Формирование растворов между MeO_2 и SiO_2 приводит к уменьшению температуры ликвидус оксидного слоя, что обуславливает более раннее появление вязкотекучей субстанции. Затягивание ею части пор и пустот влечет за собой рост сплошности структуры. В целом, архитектура и морфология образующихся пленок в существенной степени

зависит от химического состава, доли и дисперсности исходных фаз в матрицах композитов, температуры и продолжительности эксплуатации, а также от степени агрессивности среды.

Повышение абляционной стойкости УККМ путем модификации матриц позволит расширить ресурс и температурно-временные интервалы их работоспособности. Поэтому разработка новых составов многокомпонентных матриц на основе УВТК и технологий изготовления УККМ являются **актуальными задачами** современного материаловедения.

Диссертация выполнялась при финансовой поддержке грантов РНФ № 19-79-10258 и № 19-79-10258-П в 2019-2024 гг., а также в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № FSFF-2023-0004 на 2023-2025 гг.

Степень разработанности темы исследования. Перспективным направлением совершенствования разработок является введение в состав УККМ с УВТК матрицами на основе карбидов и/или боридов Me^{4+} дополнительных компонентов, обеспечивающих при эксплуатации формирование растворов со структурой типа $(Me^{4+})_{1-x}Ti_xO_2$, $(Me^{4+})_{1-y}(Me^{5+})_yO_{2+0,5y}$ и/или комплексных соединений типа $(Me^{4+})TiO_4$, $(Me^{4+})_6(Me^{5+})_2O_{17}$ и т.п. Их образование в составе оксидных пленок приведет к увеличению доли вязко-текучей субстанции, а, следовательно, к снижению пористости и увеличению газоплотности защитных слоев. Процессы плавления и уноса части массы с поверхности будут способствовать отводу части тепла из реакционной зоны, что снизит общую тепловую нагрузку на композиты.

Наиболее широко используемыми технологиями получения УККМ с УВТК матрицами являются: химическая инфильтрация / осаждение из газовой фазы (CVI / CVD); инфильтрация и пиролиз элементоорганического прекурсора (PIP); реактивная инфильтрация расплава (RMI) и инфильтрация и пиролиз суспензии / шликера (SIP). В качестве исходного материала используют готовую заготовку из пористого углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ), которая характеризуется формой, размерами и связностью структуры. Предложенный нами подход является комбинацией технологий предварительной инфильтрации золя порошка (PPI) и реакционного синтеза *in situ*. В методе PPI заготовку получают непосредственно в процессе изготовления, а исходным материалом является углеродный наполнитель с отсутствием связности структуры (рубленые волокна, войлок, вискеры, нити, ленты). По состоянию на 2025 г. не найдено ни одной открытой публикации, где бы в методе PPI использовался тканый углеродный наполнитель, как в настоящем исследовании.

К сожалению, доля отечественных исследований в общем (мировом) объеме разработок УККМ с УВТК компонентами матриц крайне низка. Значимые работы по созданию таких композитов в России, по нашим оценкам, проводятся лишь в МИСИС, ИХТТМ СО РАН, МАИ, а также на отраслевых предприятиях аэрокосмического сектора – АО «Композит», АО «УНИИКМ» и АО «ЦНИИСМ».

В рамках настоящей работы в качестве **объектов исследований** выбраны УККМ в системе $C_f/C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C-(SiC)$, изготавливаемые в рамках техпроцесса получения изделий из УУКМ при межслоевом включении прекурсоров УВТК компонентов. **Предметами исследований** являлись: фазовые составы прекурсоров УВТК компонентов и матриц УККМ, синтезируемых *in situ* из них, взаимосвязи между составом, структурой, технологией и свойствами (физико-механическими, эксплуатационными и функциональными) композитов, механизмы абляционной стойкости при взаимодействии со скоростными высокоэнтальпийными потоками кислородсодержащих газов с реализацией температур на поверхности 2100-2300 °C и выше. По состоянию на 2025 г. систематических исследований УККМ и монокристаллических керамик в отмеченной системе и близких к ней нами не выявлено.

Цель работы: разработка углерод-керамических композиционных материалов в системе $C_f/C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C-(SiC)$ и технологии изготовления изделий из них для эксплуатации в скоростных высокоэнтальпийных потоках кислородсодержащих газов при рабочих температурах на поверхности 2100-2300 °C и выше.

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

1. Разработка и апробация нового методологического подхода к созданию УККМ с УВТК компонентами матриц, реализующего их изготовление в рамках техпроцесса получения изделий из УУКМ.
2. Исследование реакционного взаимодействия в системах $Hf-Nb-B_4C$, $Hf-Nb-B_4C-C$ и $Hf-Nb-B_4C-C-TiC-TiB_2$ в обеспечение разработки технологии формирования *in situ* УВТК компонентов матриц УККМ.
3. Разработка и апробация технологии изготовления опытных образцов УККМ с комбинированными матрицами на основе системы $C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C-(SiC)$.
4. Исследование стойкости к абляции созданных образцов УККМ при взаимодействии со скоростными высокоэнтальпийными потоками кислородсодержащих газов с реализацией температур на поверхности 2100-2300 °C и выше.
5. Установление механизмов абляционной стойкости УККМ.

Научная новизна работы.

1. Впервые установлены стадийность и закономерности взаимодействия в системах $Hf-Nb-B_4C$, $Hf-Nb-B_4C-C$ и $Hf-Nb-B_4C-C-TiC-TiB_2$ при 1750 °C и давлении аргона 100 Па. Насыщение Hf и Nb бором и углеродом из B_4C в системе $Hf-Nb-B_4C$ приводит к синтезу фаз HfB_2 , NbB_2 , HfC и NbC по механизму реакционной диффузии. Параллельно протекают процессы диффузионного борирования HfC и NbC из B_4C , обусловленные стремлением системы перейти в более термодинамически устойчивое состояние. Скорость диффузии бора из

B_4C выше, чем углерода. При наличии в системах элементарного углерода первоначально образуются лишь карбиды HfC и NbC , а далее открывается возможность борирования их и TiC из B_4C . Скорость массопереноса элементарного углерода выше, чем бора и углерода из B_4C .

2. Разработаны составы реакционных смесей, вес. %: $39Hf-25Nb-11B_4C-12,5TiC-12,5TiB_2$ (состав I) и $78Hf-5,4Nb-11B_4C-2,8TiC-2,8TiB_2$ (состав II), обеспечивающие синтез *in situ* керамических составляющих матриц $HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C$ в техпроцессе изготовления углерод-керамических композиционных материалов (УККМ). Показано, что замена связующего с термостабилизированного полидиметилфенилсилазана (ТДМФСН) на фенолформальдегидную смолу (ФФС) и увеличение доли пироуглерода в структуре с 9-10 до 14-15 вес. % приводят для УККМ состава I к снижению открытой пористости в 4-5 раз (3-5 % против 18-22 %) и трехкратному увеличению предела прочности и модуля упругости на изгиб (82,0-87,6 МПа и 21,6-25,2 ГПа против 27,1-28,5 МПа и 7,6-8,0 ГПа). Установлено, что переход от состава I к II обусловил семикратное снижение скорости линейного уноса композита (7,5-8,5 против 52,4-56,6 мкм/с) при температурах на поверхности 2100-2300 °С в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа.

3. Впервые установлены механизмы абляционной стойкости УККМ в системе $C_f/C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C-(SiC)$ при взаимодействии со скоростными высокоэнтальпийными потоками кислородсодержащих газов с реализацией температур на поверхности 2100-2300 °С и выше. Формируются многослойные гетерогенные оксидные пленки, представленные главным образом смешанными растворами $Ti_{1-x}Hf_xO_2$ и $(Ti_{1-z}Hf_z)_{1-y}Nb_yO_{2+0,5y}$ с широкими областями гомогенности ($0,3 \leq x \leq 0,7$; $0,2 \leq y \leq 0,4$; $0,1 \leq z \leq 0,4$ (состав I) и $0,7 \leq x, z \leq 0,9$; $0,1 \leq y \leq 0,3$ (состав II)), комплексным оксидом $(Ti_{1-z}Hf_z)_6Nb_2O_{17}$ ($0,7 \leq z \leq 0,9$ (состав II)), а также закапсулированными частицами боридов и карбидов. Окисление композитов протекает преимущественно в диффузионном режиме благодаря снижению газопроницаемости пленок в результате перехода фаз с высокой долей Nb_2O_5 и TiO_2 в вязкотекучее состояние по мере увеличения температуры.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Доказана возможность изготовления углерод-керамических композиционных материалов (УККМ) с компонентами матриц из ультравысокотемпературных керамик (УВТК) в рамках техпроцесса получения изделий из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), включающего подготовку наполненного препрега, полимеризацию термостабилизированного полидиметилфенилсилазана (ТДМФСН) / фенолформальдегидной смолы (ФФС) и формование углепластиковой заготовки под давлением 60 / 4 МПа при 220 / 160 °С в течении 45 мин / 4 ч, пиролиз / карбонизацию связующего в инертной среде при

900 / 850 °С, высокотемпературную термообработку (ВТО) в вакууме при 1750 / 1800 °С и пироплотнение.

2. Разработан УККМ (состав II, ФФС) и технология его получения, обеспечивающие высокую стойкость к абляции в потоке воздушной плазмы (скорость 4,6-4,8 км/с, энтальпия торможения 50-60 МДж/кг, давление газа 0,5-4,5 кПа) при ступенчатом изменении температуры поверхности вплоть до 2427 °С (скорости линейного и массового уноса 3,13-3,29 мкм/с и 3,85-4,09 мг/с) или при выдержке в течение ~ 1200 с при 2527-2827 °С (2,45-2,61 мкм/с и 3,08-3,28 мг/с). Композит характеризуется открытой пористостью 13,36 %, пределом прочности 66,9 МПа и модулем упругости при изгибе 10 ГПа, теплопроводностью (с учетом оксидной пленки) 3,3-3,5 Вт/(м·К) при 2727 °С и константой скорости совместной гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода 30 и 34 м/с при 2427 и 2727 °С.

3. Предложен и апробирован новый методологический подход к созданию УККМ с УВТК компонентами матриц, реализующий их изготовление в рамках техпроцесса получения изделий из УУКМ. Интегрирование между слоями углеродного наполнителя полидисперсных прекурсоров УВТК компонентов обеспечивает регулируемый синтез *in situ* и спекание керамических составляющих матриц на стадиях карбонизации / пиролиза связующего и ВТО. Варьирование типом, дисперсностью реагентов и параметрами режима ВТО позволяет управлять кинетикой взаимодействия *in situ*, полнотой конверсии и спекания. Предложенный методологический подход принят к применению в АО «ЦНИИСМ» при разработке и изготовлении теплонапряженных деталей органов управления, камер сгорания и проточных трактов двигательных установок перспективных скоростных летательных аппаратов с повышенными тактико-техническими характеристиками, что подтверждено соответствующим актом.

4. Разработанные УККМ, результаты их огневых испытаний и установленные механизмы абляционной стойкости пополняют банк данных материалов для ультравысокотемпературных применений и расширяют границы исследований физико-химических процессов, происходящих при их взаимодействии со скоростными высокоэнтальпийными потоками газов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методологический подход к созданию УККМ, реализующий их изготовление в рамках техпроцесса получения изделий из УУКМ при межслоевом включении прекурсоров УВТК компонентов.

2. Стадийность и закономерности взаимодействия в системах Hf-Nb-B₄C, Hf-Nb-B₄C-C и Hf-Nb-B₄C-C-TiC-TiB₂ при 1750 °С и давлении аргона 100 Па.

3. Составы реакционных смесей в системе $\text{Hf-Nb-B}_4\text{C-TiC-TiB}_2$ и техпроцесс изготовления УККМ, в комплексе обеспечивающие синтез *in situ* керамических составляющих матриц $\text{HfC-HfB}_2\text{-TiC-TiB}_2\text{-NbC-NbB}_2\text{-B}_4\text{C-(SiC)}$ и получение жаростойких теплозащитных композитов.

4. Закономерности влияния состава реакционной смеси и доли пироуглерода в структуре УККМ на их физико-механические свойства и стойкость к абляции.

5. Результаты комплексных исследований фазового состава, микроструктуры, физико-механических свойств изготовленных УККМ, а также результаты их огневых испытаний, моделирующих внешнюю и внутреннюю задачи аэродинамики и теплопереноса.

6. Механизмы абляционной стойкости УККМ в системе $\text{C}_f/\text{C-HfC-HfB}_2\text{-TiC-TiB}_2\text{-NbC-NbB}_2\text{-B}_4\text{C-(SiC)}$ при взаимодействии со скоростными высокоэнтальпийными потоками кислородсодержащих газов с реализацией температур на поверхности 2100-2300 °С и выше.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, ГОСТы РФ и стандарты ISO и ASTM. Изготовление образцов УККМ и комбинированного композита осуществляли в рамках техпроцесса получения изделий из УУКМ при межслоевом включении прекурсоров УВТК компонентов. Физико-химические исследования выполняли с привлечением методов рентгеноструктурного фазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), совмещенной с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). Физико-механические свойства определяли методами гидростатического взвешивания и трехточечного изгиба. Огневые эксперименты проводили в скоростных высокоэнтальпийных потоках, моделирующих внешнюю и внутреннюю задачи аэродинамики и теплопереноса. Характеристики эксплуатационных и функциональных свойств определяли в ходе обработки результатов огневых испытаний.

Достоверность 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 экспериментального материала, воспроизводимостью результатов, согласованностью данных, полученных независимыми методами и расчетными оценками.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на 16-ти российских и международных симпозиумах и конференциях: XXVII, XXIX-XXXI Международных симпозиумах «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова (Кременки, 2021, 2023-2025 гг.);

XLVII-XLIX Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения» (Москва, 2021-2023 гг.); 20 и 21 Международных конференциях «Авиация и космонавтика» (Москва, 2021 и 2022 гг.); XIV Всероссийской научно-технической студенческой школе-семинаре «Аэрокосмическая декада» (Алушта, Республика Крым, 2021 г.); XII и XIII Международных научно-практических конференциях «Проблемы безопасности на транспорте» (Гомель, Беларусь, 2022 и 2024 гг.); XXIV Всероссийском совещании по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2023 г.); XV Всероссийском межотраслевом молодежном конкурсе научно-технических работ и проектов «Молодежь и будущее авиации и космонавтики» (Москва, 2023 г.); Международной научно-практической конференции «Инновационное развитие транспортного и строительного комплексов» (Гомель, Беларусь, 2023 г.); Всероссийской межотраслевой научной конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы» (Москва, 2024 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 3 статьи в журналах из перечня ВАК с одновременным переводом и публикацией в журналах, входящих в международные системы цитирования (МСЦ) Scopus и Web of Science; 1 статья в журнале с квартилью Q1, включенном в МСЦ Scopus; 16 материалов докладов в сборниках трудов симпозиумов и конференций.

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении литературных данных, разработке плана исследований, подготовке и проведении экспериментов по изготовлению компактов и композитов, пробоподготовке, выполнении исследований методами СЭМ/ЭДС, РФА, ДСК/ТГА, проведении термодинамических расчетов и испытаний для определения физико-механических характеристик, анализе полученных результатов и формулировке выводов.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Современные и перспективные материалы для жидкостных ракетных двигателей

Разработчики жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) разгонных блоков, предназначенных для выведения полезной нагрузки (спутников, исследовательских аппаратов, грузов для Международной космической станции (МКС) и т.д.), предъявляют экстремальные требования к материалам конструктивных узлов, подверженных довольно продолжительным временам работы (~ 1000 с и более). Уровень температур и давлений для узлов и агрегатов ЖРД изменяется в весьма широких пределах в зависимости от используемой топливной пары (кислород – керосин / метан / водород), что отражено на рис. 1.1. Анализ результатов исследований, выполненных в СССР, России и зарубежных странах, позволяет выделить ключевые направления в разработке материалов для камеры сгорания, критического сечения и соплового насадка ЖРД.

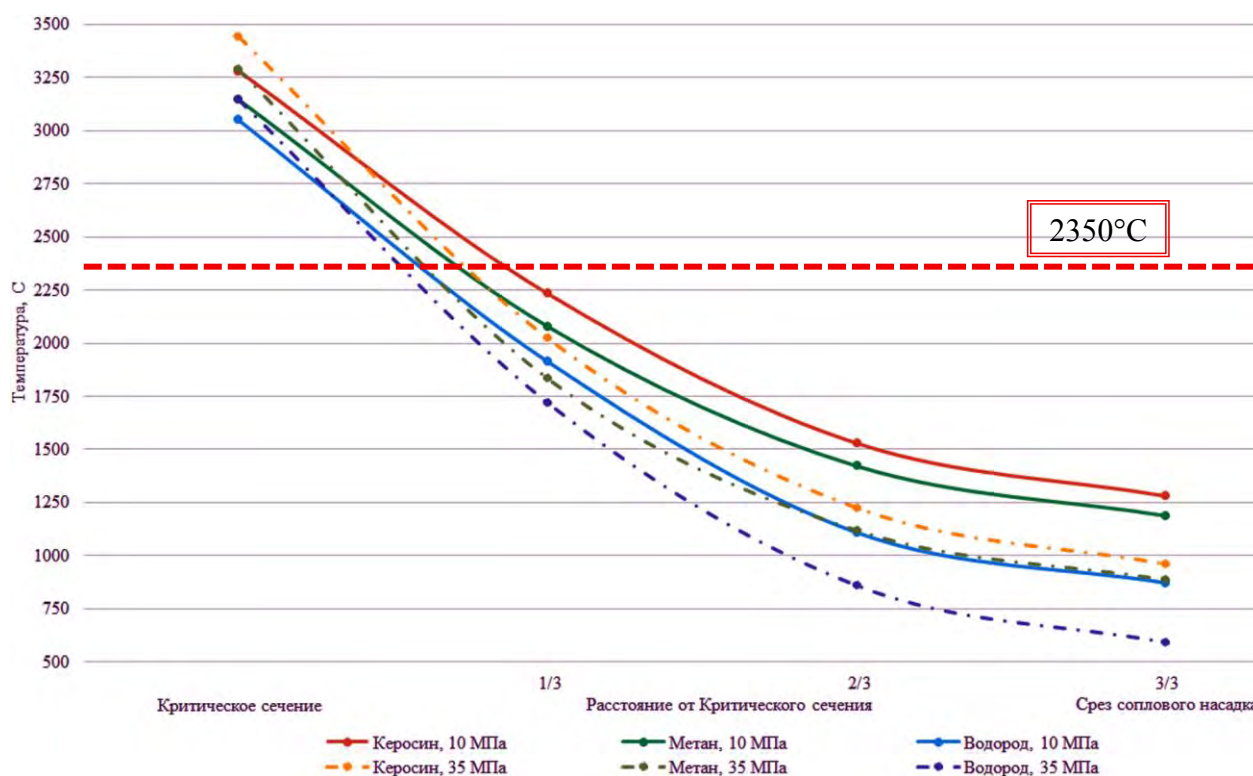


Рис. 1.1. Распределение уровня температур в критическом сечении и по длине соплового насадка ЖРД в зависимости от давления в камере сгорания (10 и 35 МПа) и типа топливной пары

Камера сгорания ЖРД

На заре развития ракетостроения требования к узлам ЖРД были относительно невелики. В СССР и России для камер сгорания традиционно использовали жаропрочные никелевые

сплавы и стали с регенеративным охлаждением. Например, рабочие давления двигателя 11Д58М разгонного блока ДМ-SL достигают 7,4-8,1 МПа при температуре продуктов горения ~ 1727 °С [1]. Современные технологии включают в себя использование как неохлаждаемых углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) без защитных покрытий [2-4], так и с жаростойкими покрытиями для повышения абляционной стойкости [5, 6]. В перспективе рассматриваются композиты на основе керамических волокон (SiC, Al_2O_3 и др.), ультравысокотемпературные керамики (УВТК), например, HfC-SiC [5], а также углерод-керамические композиционные материалы (УККМ) [3, 7], способные выдерживать высокие внутренние давления и влияние окислительной среды без использования систем активного охлаждения. Западные работы и исследования помимо классических ЖРД сосредоточены также на создании гибридных двигателей, где материалы испытывают менее серьезное давление (~ 1 МПа), но более интенсивные абляционные воздействия [8].

Критическое сечение ЖРД

Горловина сопла испытывает максимальные тепловые и механические нагрузки. В зависимости от класса тяги двигателя и топливной пары уровень давлений варьируется в весьма широких пределах: от 0,57 [7] до ~ 3 [5] и даже 12 МПа [9] с реализацией температур в ~ 2900 , 2300 и 3180 °С соответственно.

В прошлом для этой зоны помимо металлических сплавов применяли графит, сохраняющий достаточную прочность до 2500 °С, но подверженный высокой абляции, достигающей в зависимости от давления до скорости линейного уноса ~ 34 мкм/с [9]. Также отмечены проблемы с эрозией на границах раздела графитового корпуса и керамического вставного элемента критического сечения, что требует оптимизации геометрии [7]. Иностранные исследователи относят к перспективным решениям использование вставок из объемных УВТК, например, HfC-SiC, формирующих защитный оксидный слой на основе HfO_2 - SiO_2 и обеспечивающих стабильную работу при давлении ~ 3 МПа и скорости линейного уноса в 15,81 мкм/с [5]. Также к перспективным материалам относят УККМ C_f/ZrB_2 -SiC [7] и C_f/ZrC -SiC [4], снижающие скорость абляции в жидкостных и гибридных двигателях до ~ 33 и 10 мкм/с при уровне давлений в камере в ~ 1 и 2,07 МПа соответственно.

Сопловой насадок ЖРД

Сопловые насадки традиционно изготавливали из жаропрочных металлических сплавов с регенеративным или пленочным охлаждением. Однако из-за постоянного роста тактико-технических требований к изделиям и по мере накопления опыта и материаловедческих знаний пришли к использованию углеродных материалов, способных обходиться пассивным

радиационным охлаждением. В СССР и далее в России активно разрабатывали и внедряли детали и узлы из УУКМ, например, неохлаждаемые сопловые насадки для кислородно-керосиновых ЖРД. Так, УУКМ для ЖРД 11Д58М сохранял несущую способность на испытаниях при температуре до 1650 °С и давлении на внутреннюю поверхность насадка в 0,011 МПа, демонстрируя суммарный линейный унос менее 0,8 мм за 1500 с [10]. УУКМ с пористостью < 9,5 % сохранял прочность до 1650 °С, но подвергался абляционному уносу до 12 вес. % за 1110 с [11]. Отечественные и зарубежные исследования показали, что использование прошитых УУКМ [8] и УККМ [12] во многом снижает деградацию, демонстрируя массовый и линейный унос в 1,6 вес. % и 1,67 мкм/с соответственно. Также хорошо себя зарекомендовали УУКМ с SiC-покрытием, прошедший испытания при 2200 °С суммарно 2050 с, и УККМ $C_4/C-ZrB_2-HfC$ [3]. Однако, в работе с ними возникают проблемы из-за разности коэффициентов линейного температурного расширения (КЛТР) составляющих фаз.

Исходя из анализа данных на рис. 1.1, видно, что по мере роста рабочего давления в камере сгорания, уровень температур в критическом сечении растет, а в сопловом насадке – интенсивно снижается. Причем максимальные рабочие температуры в сопловом насадке ЖРД данных типов не превышают значения 2350 °С и снижаются по его длине. Этот факт делает применение УККМ в качестве материала сопловых насадок весьма перспективным.

В области ракетного двигателестроения сравнительный анализ температурных характеристик выхлопных газов ЖРД с различными топливными компонентами требует учета термодинамических свойств рабочего тела, стехиометрии горения и инженерных ограничений, обусловленных материалами конструкций. Теоретически топливная пара кислород-водород обладает наибольшей адиабатической температурой сгорания, однако в реальных ЖРД на этой паре реализуется режим работы с избытком горючего, что снижает температуру продуктов сгорания до допустимых для конструкционных материалов значений. В ЖРД, работающих на паре кислород-керосин, часто применяется «богатая» по горючему смесь, что, несмотря на формальное снижение температуры сгорания из-за неполного окисления углеводородов, приводит к образованию высокотемпературных продуктов термического разложения (CO , H_2 , C_2H_2) и твердых частиц сажи, способных к излучательному теплообмену. Экспериментальные данные указывают на увеличение измеряемой температуры выхлопа в керосиновых двигателях на 15-17 % по сравнению с водородными аналогами при эквивалентных давлениях в камере сгорания, что объясняется как повышенной объемной теплотой сгорания углеводородного топлива, так и спецификой радиационного переноса энергии в многофазном потоке.

Режимы смесеобразования в ЖРД определяются балансом между удельным импульсом, тепловой напряженностью камеры и стабильностью горения. Избыток керосина интенсивно испаряется и частично разлагается вблизи стенок, поглощая тепло за счет эндотермических

реакций дегидрогенизации и крекинга. Это снижает температуру приграничного слоя, предотвращая достижение критического порога термического разложения и выпадения кокса на стенки.

Причина использования «богатой» смеси в водородных ЖРД обусловлена необходимостью уменьшения средней молекулярной массы продуктов сгорания, что увеличивает удельный импульс двигателя и снижает долю атомарного кислорода в продуктах сгорания, разрушающего жаропрочные материалы и жаростойкие покрытия. В метановых ЖРД оптимальное соотношение также предполагает «богатую» смесь, однако из-за меньшей склонности метана к коксообразованию по сравнению с керосином температура выхлопа оказывается ниже, что подтверждается термодинамическими расчетами [3].

Значимым фактором, влияющим на температуру выхлопа, является пространственное распределение параметров потока в сопле. В керосиновых двигателях неполное сгорание приводит к продолжению экзотермических реакций в дозвуковой части сопла, что компенсирует охлаждение расширяющегося потока в сверхзвуковой части. Таким образом, сравнение температурных характеристик ЖРД должно учитывать не только термохимические свойства топливной пары, но и динамику горения, теплофизические параметры рабочего тела и инженерные решения, направленные на обеспечение ресурса двигателя. С учетом текущих тенденций на переход к многоразовым ракетносителям, двигатели на основе пар кислород-метан и кислород-водород рассматриваются как наиболее перспективные.

Перспективные направления материаловедческих работ в ЖРД

Основные инженерные вызовы включают необходимость управления термическими напряжениями, повышения стойкости к абляции и ресурса работоспособности многофазных материалов. УУКМ и УККМ превосходят традиционные жаропрочные сплавы по комплексу свойств, но требуют разработки и оптимизации новых составов, архитектурного исполнения и технологий производства. Перспективы связаны с созданием многослойных композитов с УВТК компонентами матриц, интеграцией объемной прошивки для повышения вязкости разрушения, разработкой эффективных жаростойких покрытий, а также использованием аддитивных технологий для обеспечения точной геометрии сопловых узлов [13, 14].

Таким образом, развитие материалов для ЖРД демонстрирует переход от металлических сплавов и графита к композитам на основе углерода и УВТК, сочетающих высокую прочность, термостойкость и устойчивость к абляции. В настоящее время передовые технологии композитов используются для изготовления неохлаждаемых сопловых насадков ЖРД ракетносителей Atlas V, Delta IV, Falcon 9 и Ariane 5 [3]. Интеграция достижений отечественной и

зарубежной науки позволит создать конструкции с рекордными характеристиками для перспективных ЖРД.

1.2. Использование углеродных композитов в системах теплозащиты возвращаемых космических аппаратов и гиперзвуковых самолетов гражданского назначения

Благодаря своим эксплуатационным и технологическим качествам УУКМ и особенно УККМ помимо ЖРД пригодны к использованию, в том числе, в системах теплозащиты возвращаемых космических аппаратов [15, 16].

Первые системы многоразового использования, такие как Space Shuttle и «Буран-Энергия» [13], доминировали в космической деятельности в 1980-1990 гг. Современные разработки сместились в сторону беспилотных орбитальных платформ, суборбитальных туристических систем и полностью многоразовых ракет-носителей [14], что обусловлено требованиями экономической эффективности, технологической осуществимости и специализации задач.

В США применяется беспилотный возвращаемый космический аппарат Boeing X-37B Orbital Test Vehicle [17]. Также прорабатывался пилотируемый возвращаемый спасательный челнок X-38 Crew Return Vehicle [18] для эвакуации экипажа МКС, однако работы были прекращены по причине урезания бюджета. Многоразовый космический корабль Dream Chaser [19], конструктивно-подобный советской системе «БОР», разрабатываемый компанией SpaceDev (США), предназначен для доставки грузов и людей на низкую околоземную орбиту (~ 160-2000 км). Его многоразовость обеспечивается внедрением в систему теплозащиты абляционностойких материалов, относящихся к классу УККМ.

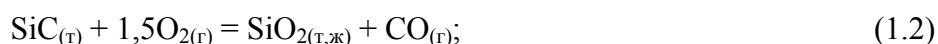
Китай демонстрирует прогресс в разработке проекта Shenlong (Божественный дракон) – аналога X-37B. Совершив три орбитальных полета с 2020 г., аппарат показал высокие маневренные характеристики.

Российская космическая отрасль сохраняет технологическое наследие программ «Буран-Энергия» и «Спираль», но в настоящее время не проводит активных разработок в сегменте орбитальных самолетов. Ранее выполнялись работы по созданию многоцелевого пилотируемого многоразового космического корабля «Клипер» [20], проектировавшегося в ПАО «РКК «Энергия» имени С.П. Королева». Однако, высокая стоимость наземной инфраструктуры и недостаточный уровень системы теплозащиты (кромки крыла нагревались выше допустимых значений) привели к закрытию проекта. В данный момент основные усилия сосредоточены на создании частично многоразового пилотируемого корабля «Орел» и ракеты «Союз-7» (ранее «Амур-СПГ» [21]).

Европейское космическое агентство развивает беспилотную программу многоразовых мини-шаттлов Space Rider [22] грузоподъемностью 800 кг на базе демонстратора IXV (Intermediate eXperimental Vehicle). Также в США и Европе представлены проекты гиперзвуковых атмосферных летательных аппаратов. Европейское космическое агентство в сотрудничестве с британской компанией Frazer-Nash ведут работы над проектом многоразового гиперзвукового самолета Invictus для гражданских целей. В 2022 г. компания Boeing (США) представила переработанную модель своего гиперзвукового беспилотника интегральной компоновки Valkyrie, воздушно-реактивный двигатель комбинированного типа которого должен выдерживать жесткие режимы полета за счет использования новых материалов.

Таким образом, основные инженерные вызовы, стоящие перед всеми разработчиками, включают создание жаропрочных и жаростойких композиционных материалов, способных выдерживать многократные входы в атмосферу и условия работы широкодиапазонных комбинированных силовых установок, а также обеспечивать надежность сложных механических систем при экстремальных тепловых нагрузках.

Широкое применение в конструкциях планеров возвращаемых космических аппаратов, проточных трактах реактивных двигателей и пр. нашли композиты классов $C_f/C-SiC$, C_f/SiC и $C_f/Si-B-C-N$ с матрицами на основе карбида кремния [23-31]. При работе данных материалов, в том числе с жаростойкими покрытиями на основе кремнийсодержащих соединений, в окислительных средах на их поверхности образуется оксидная пленка (например, по реакциям (1.1), (1.2) и др.) на базе силикатного/боросиликатного стекла. Защитные свойства пленки, как правило, сохраняются до рабочих температур $\sim 1650-1700$ °C (реже до 1750 °C). При увеличении температур происходит генерация газообразной монооксида кремния SiO в результате перехода к активному окислению SiC по реакциям (1.3) и (1.4), а также из-за взаимодействия на границе раздела между SiC и SiO_2 в соответствии с (1.5):



Это приводит к появлению, росту и разрыву газонаполненных пузырей в оксидной пленке, что влечет за собой потерю ее сплошности в результате «взламывания» изнутри [31-35]. Процесс окисления переходит из пассивного режима в активный в результате смены области протекания реакций на внешнедиффузионную. Увеличение температур способствует интенсификации отмеченных процессов. Поэтому значительный интерес представляют исследования, направленные на создание УККМ, матрица которых главным образом

представлена УВТК с невысокой долей соединений на основе кремния. Наибольшее распространение получили композиции на основе тугоплавких боридов (ZrB_2 , HfB_2 , TiB_2 , NbB_2 , TaB_2) и/или карбидов (ZrC , HfC , TiC , NbC , TaC) переходных металлов IV и V групп периодической системы [23, 36-49].

Основными факторами, влияющими на стойкость УККМ к абляции (рис. 1.2), являются: фазовый состав матрицы и формирующейся оксидной пленки [23, 36, 37, 45-49]; тип волокон / армирующих элементов [50-52] и их доля [53-55]; архитектура преформы и ее состав [45, 56-64]; наличие интерфазы [65-70]. Метод изготовления, особенности техпроцесса [71-89], придание композитам особой структуры или модификация различными добавками (наночастицами, нановолокнами, стержнями типа «Z-штифтов» и т.д.) [90-98] также оказывают существенное влияние на архитектуру и фазовый состав конечного материала и, как следствие, на его свойства и поведение при высоких температурах.



Рис. 1.2. Факторы, определяющие устойчивость УККМ к абляции

За последние годы в разработке технологий изготовления УККМ были достигнуты значительные успехи. Критический анализ этих достижений подробно представлен в обзорах [23, 36, 37, 99-106]. Наиболее широко используемыми технологиями получения керамических матриц (рис. 1.3) являются: химическая инфильтрация/осаждение из газовой фазы (Chemical Vapor Infiltration/Deposition – CVI/CVD); инфильтрация и пиролиз элементоорганического прекурсора (Precursor Infiltration and Pyrolysis – PIP); реактивная инфильтрация расплава (Reactive Melt Infiltration – RMI) и инфильтрация и пиролиз суспензии/шликера (Slurry Infiltration and Pyrolysis – SIP). Значительная часть исследований посвящена обзору менее

распространенных методов получения УККМ. К ним относятся: горячее прессование (Hot Pressing – HP) [36, 100, 101, 103, 106]; искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering – SPS) [36, 105]; реакционный синтез *in situ* [100, 104, 106]; золь-гель инфильтрация [23, 100, 103, 104, 106]; предварительная инфильтрация золя порошка (Powder Pre-Infiltration – PPI) [41, 42, 103, 106, 107] и комбинированные технологии [36, 102]. Основной акцент в этих обзорах направлен на описание классической материаловедческой триады «состав – структура – технология», установление закономерностей формирования гетерофазных матриц при варьировании параметрами техпроцессов, а также анализ как механических и теплофизических свойств композитов, так и стойкости к абляции.

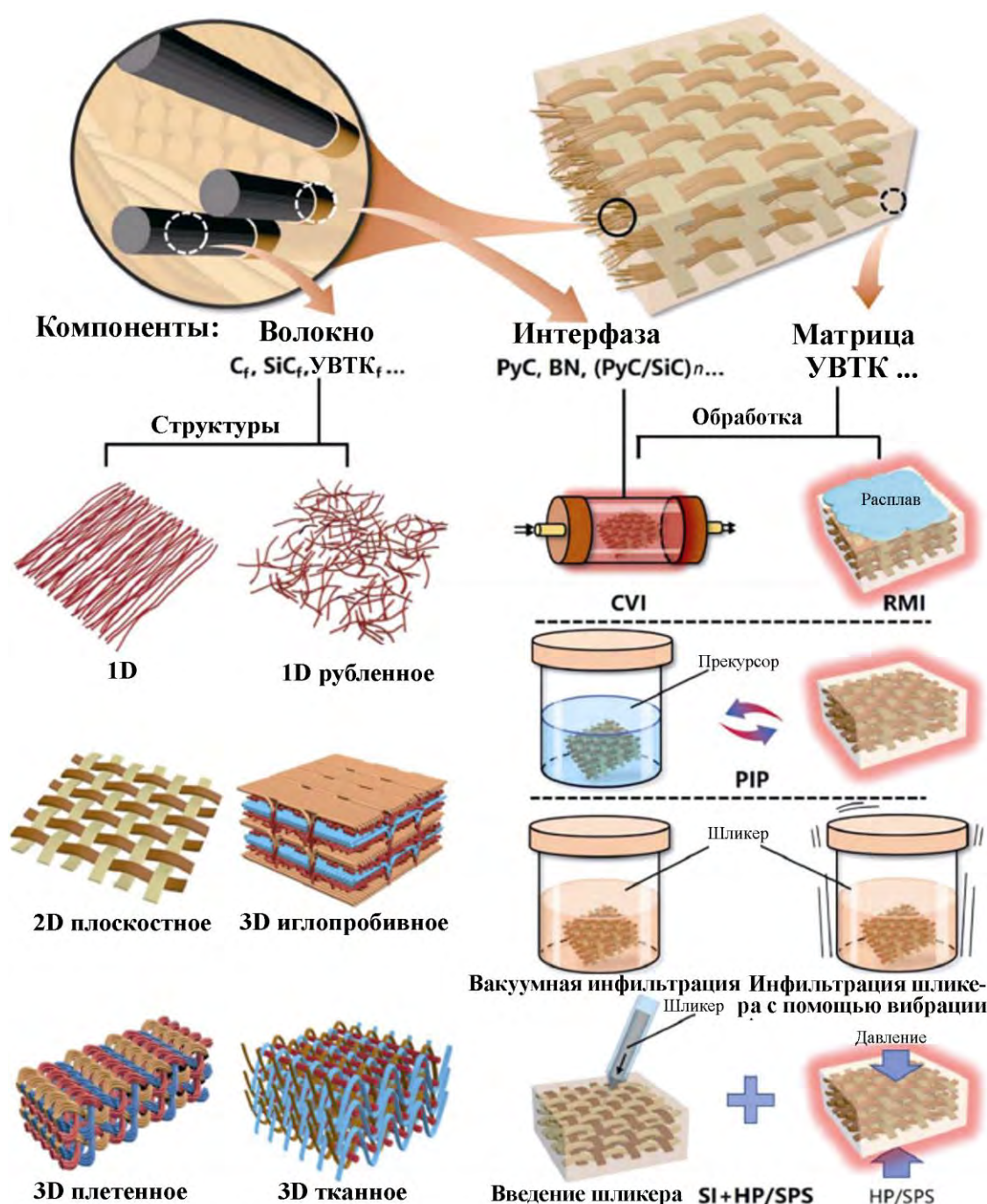


Рис. 1.3. Принципиальная схема компонентов и методов получения УККМ [36]

Поскольку УККМ в настоящее время рассматриваются как потенциальные кандидаты для ультравысокотемпературных применений в жестких условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками газов, необходимо проанализировать зависимость их абляционных свойств, как от состава матрицы, так и от архитектуры. Таким образом, **целью** данного **обзора** является критический анализ имеющихся подходов к улучшению стойкости УККМ к абляции, а также выявление технических решений, обеспечивающих их высокую работоспособность в потоках.

1.3. Технологии получения керамических матриц в УККМ

Наиболее широко используемыми в мире технологиями получения керамических матриц являются:

- CVI/CVD – химическая инфильтрация/осаждение из газовой фазы (из реакционных газов) при температурах 900-1200 °С [28-30, 36, 37, 94, 99, 104, 106]. В реактор загружается пористая заготовка из УУКМ. Прекурсор (SiCl_4 , SiH_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 , TaCl_5 и др.) в газообразном виде подается в реактор, диффундирует внутрь заготовки и осаждается. При должном контроле процесса полученные УККМ имеют высокое качество осажденной матрицы с равномерным распределением керамики, что повышает прочностные свойства и термостойкость [103]. Также этим методом легче регулировать состав и структуру матриц [99]. Главные преимущества метода заключаются в низкой температуре процесса и в контролируемом составе и структуре получаемых матриц. Однако, этот метод дорог по набору оборудования, длителен по времени из-за низкой скорости осаждения и ограничен по глубине инфильтрации из-за кинетики диффузии (закупорка пор и каналов) [104];

- RMI – пропитка расплавом с последующим реакционным синтезом [26-29, 36, 38-40, 45, 47, 68, 73, 106]. Пористая заготовка из УУКМ, в том числе содержащая бор, пропитывается расплавом металла (Si, Ti, Zr и др.) или смесью металлов (Si-Zr, Si-Hf, Si-Ta и др.) для получения соответствующих керамик [47, 99]. В результате получается низкопористый высокоплотный материал, причем, гораздо быстрее по времени и с более высокими механическими характеристиками благодаря своей структуре [106]. Однако этот метод требует очень высоких температур, и не все материалы подходят из-за химической и термической совместимости [99]. Также необходим строгий контроль реакций во избежание образования дефектов и нежелательных фаз [87, 104]. Углеродные волокна должны содержать интерфазу для защиты от взаимодействия с расплавом. Металлические смеси, не прореагировавшие до конца, могут плавиться при высоких температурах эксплуатации и ускорять ползучесть или повреждать составляющие фазы, приводя к снижению характеристик [104];

- RIP – пропитка пористой заготовки из УУКМ высокомолекулярным элементоорганическим соединением, в котором атомы углерода непосредственно связаны с атомами металлов (Zr, Hf, Ti и др.) и металлоидов (Si, B), с последующим его пиролизом [28, 29, 37, 48, 73, 99]. Обычно элементоорганические соединения подразделяют на металлоорганические, кремнийорганические, борорганические, фосфорорганические и фторорганические соединения. Полимер заполняет поры, отверждается, а затем при термообработке происходит его термодеструкция и образование керамической части матрицы (карбид, борид металла/металлов). Это относительно простая и гибкая в выборе полимерных прекурсоров технология. Благодаря возможности повторения можно достичь нужных показателей и свойств. Однако низких значений пористости добиться не удастся из-за неизбежности усадки и образования большого количества трещин и пор. Это является основным недостатком технологии. Для достижения приемлемой сплошности структуры требуется не менее 4-10 и более циклов «пропитка – термообработка». При этом эффективность пропитки снижается с ростом числа итераций [99];

- SIP – инфильтрация и пиролиз суспензии/шликера – порошковая композиция нужного состава замешивается в полимерный прекурсор [36, 52, 99, 104]. Полученной шликерной суспензией пропитывается пористая заготовка из УУКМ, сушится, отверждается, термически обрабатывается в инертной атмосфере (N_2 , Ar, He) или в вакууме. В зависимости от выбора системы может идти спекание и/или синтез керамической части матрицы. Процесс гибок в отношении выбора прекурсоров и порошковых композиций. Путем варьирования параметрами термической обработки, числом и стадийностью пропиток регулируются свойства, что позволяет получать материалы, обладающие высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Однако процесс трудоемок из-за многостадийности. Также тяжело контролировать однородность распределения суспензии по композиту [106]. Неполная/некачественная пропитка ведет к расслоению и дефектам структуры, зачастую получаемые изделия дополнительно уплотняют посредством RIP, CVI или других методов. Агломерация частиц, имеющая место при SIP, с высокой вероятностью приводит к закупорке пор во внешнем слое изделий, что затрудняет их успешное уплотнение;

- RPI – предварительная инфильтрация золя порошка (порошка, диспергированного в полимере) через углеродный наполнитель нетканой природы, в качестве которого могут выступать рубленые (короткие) волокна, войлок, вискеры, нити, ленты [41, 42, 103, 106, 107]. Далее осуществляется формообразование заготовки посредством поочередной выкладки друг на друга пропитанного наполнителя или заполнения пресс-формы золем с рубленым волокном или войлоком. Допускаются операции прошивки полученного пакета или иглопробивания. Изготовление композита осуществляется стандартным образом – получение наполненной

углепластиковой заготовки, карбонизация/пиролиз, высокотемпературная термическая обработка, уплотнение либо посредством осаждения пироуглерода, либо CVI, либо PIP. Для этого метода введение порошков осуществляется весьма просто, а их состав, количество и распределение можно контролировать, что может обеспечить разнообразие получаемых матриц. Однако длинные углеродные волокна чаще всего повреждаются в процессе иглопробивания из-за присутствия частиц порошков. Агломерация частиц обуславливает закупорку пор в заготовках и усложняет их успешное уплотнение (так же, как в SIP).

1.4. Особенности высокотемпературных свойств УККМ в зависимости от состава матрицы

Основным компонентом УККМ, обеспечивающим стойкость к абляции, является матрица. Анализ обзоров [23, 36, 37, 99-106] показывает, что чаще всего в качестве компонентов матрицы выступают бориды и/или карбиды переходных металлов IV и V групп периодической системы. В частности, УВТК на основе бескислородных соединений Zr и Hf являются наиболее используемыми компонентами матриц благодаря тугоплавкости их самих и их оксидов [36]. Такие УВТК могут применяться в виде однофазной керамики без пироуглерода (C_f /УВТК), в комбинации с коксом и пироуглеродом (C_f /C-УВТК), а также в виде многофазной керамики, включающей карбид кремния, с наличием или отсутствием кокса и пироуглерода (PyC) в матрице (C_f /C-SiC-УВТК или C_f /SiC-УВТК).

1.4.1. Композиты типа C_f /УВТК и их стойкость к абляции

Карбидные УККМ типа C_f /УВТК

Значительное количество исследований сосредоточено на изучении УККМ с матрицей на основе карбида циркония (табл. 1.1) из-за его тугоплавкости (3540 °C [104, 106]), более низких стоимости производства и плотности по сравнению с керамикой на основе карбидов гафния и тантала [63, 108] и высокой стойкости к абляции [109, 110]. Согласно [108] композит C_f /ZrC демонстрирует отличную конфигурационную стабильность при температуре поверхности более 2000 °C в течение 60-300 с, в то время как C_f /SiC разрушается за 55 с. На аблированной поверхности C_f /ZrC можно выделить две различные области: область плавления, сформированную из вязкого расплава ZrO_2 , и пористую область, представляющую собой рыхлый слой ZrO_2 с большим количеством мелких пор [87, 108, 111-113]. Кроме того, исследования позволили определить наличие подповерхностного окисленного слоя [87, 108] или слоя диффузии кислорода [113]. Авторы [108] предположили, что процесс абляции можно

Табл. 1.1. Абляционные свойства карбидных композитов типа C_f/УВТК

Материал	Особенности получения						Параметры эксперимента			Абляционные свойства		Ист.	
	Метод	Тип армирования	C _f , об.%	УВТК, об.%	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Среда	Время, с	T _f , °C	T _s , °C	R _m , мг/с		R _b , мкм/с
C _f /ZrC	RMI	Ткань из углеродного волокна, T300	44,5	37,5	3,84	3,9	Оксиацетилен, O ₂ : 1,512 м ³ /ч; C ₂ H ₂ : 1,116 м ³ /ч	60		2075	0,8	0,6	[63]
C _f /ZrC	RMI	3D прошитый войлок из углеродного волокна, T300/T700	27	35,3	3,46	8,7	Оксиацетилен, 4,187 МВт/м ²	20	~3100		3,1	1,2	[64]
C _f /ZrC	PIP	Сшитая углеродная ткань простого переплетения, T300	34		1,92	8,5	Оксиацетилен, 4,187 МВт/м ²	20	~3100	2085	12,7	17,8	[65]
C _f /ZrC	RMI	3D прошитый войлок из углеродного волокна, T300	27	4,2 _{α-Zr}	3,75	9,2	Оксиацетилен	30		~2000	~4,6	~3,5	[71]
C _f /ZrC	PIP	Сшитая углеродная ткань простого переплетения, T300	~40		1,9	12,4	Оксиацетилен, 4,187 МВт/м ²	60	~3100	2468	8,7	21	[89]
C _f /ZrC	PIP	Сшитая углеродная ткань простого переплетения, T300	34,3	31,4			Оксиацетилен, 4,187 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 1512 л/ч; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 1116 л/ч	60	3100	2028	12	-2	[108]
C _f /ZrC	LMI	3D плетеная ткань из углеродного волокна, T300	34,4	35,2	3,9	4,8	Оксиацетилен, O ₂ : 1,512 м ³ /ч; C ₂ H ₂ : 1,116 м ³ /ч	60			1,3	0,9	[111]
C _f /ZrC	PIP	Сплетенные пучки углеродного волокна, T300	45,7	22,3	2,1	29	Оксиацетилен, ~4,2 МВт/м ²	80	~3100		0,13 мг/см ² ·с	13	[112]
C _f /HfC	PIP+CVD	2D углеродная ткань, прошитая с T300	41,88	44,77		13,35	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 0,244 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,167 л/с	60		2370	~1,85	~1,9	[70]
C _f /TaC	PIP	3D плетеное углеродное волокно, T300	~45	~28,54	4,93	13,3	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 1512 л/ч; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 1116 л/ч	30			23	13,3	[114]

T_f – температура пламени, T_s – температура поверхности образца, R_m – скорость массового уноса, R_l – скорость линейного уноса;

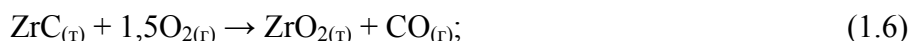
RMI – реактивная инфильтрация расплава, PIP – инфильтрация и пиролиз прекурсора, LMI – инфильтрация жидкого металла, CVD – химическое осаждение из газовой фазы

разделить на два этапа:

1) окисление углеродного волокна и матрицы ZrC при относительно низкой температуре с образованием пористой структуры;

2) образование расплава ZrO₂ при достижении температуры свыше 2800 °С.

На начальном этапе абляции пористый слой ZrO₂ не может защитить подложку от окисления при температурах ниже температуры плавления и легко пропускает через себя окислитель [65]. Наблюдается нарастание оксидной пленки. Пористый слой ZrO₂ формируется в результате реакций ZrC и C с O₂ с образованием твердого ZrO₂ и газообразного CO [87]:



На этом этапе абляция контролируется реакциями (1.6) и (1.7). Расплав ZrO₂ с температурой плавления около 2715-2770 °С [63, 89, 111] может выступать в качестве эффективного барьера, препятствующего диффузии кислорода внутрь. Поэтому наличие пористой области объясняется тем, что поры не были запечатаны из-за недостаточной для расплавления ZrO₂ температуры пламени [111]. После увеличения толщины слоя ZrO₂ и повышения температуры на аблируемой поверхности скорость диффузии кислорода через пористый ZrO₂ уменьшается. Процесс абляции переходит в диффузионно-контролируемый режим [87]. Формирование непрерывного вязкого защитного слоя ZrO₂ происходит при температуре, близкой или превышающей температуру его плавления. Это обеспечивает защиту композитов от дальнейшей абляции.

К настоящему времени весьма ограниченное количество исследований сосредоточено на изучении УККМ с матрицей на основе карбидов гафния или тантала (табл. 1.1). Оксидный слой серьезно отслоился от поверхности образцов C_f/HfC [70] после циклической абляции (3 цикла по 60 секунд, температура поверхности 2370 °С), что указывает на низкую прочность связи с композитом. Аналогичные результаты получены в работе [115], где наблюдалось отсутствие адгезии оксидного слоя с композитом-основой. Основными причинами этого, как полагают, являются повышение давления под оксидным слоем из-за генерации газа CO/CO₂ и отсутствие образования каких-либо стеклообразных фаз во время испытаний [115].

По сравнению с C_f/SiC композиты C_f/TaC показали лучшую стойкость к абляции: скорость потери массы и линейная скорость уноса при испытании кислородно-ацетиленовой горелкой в течение 30 с были снижены на 45,9 и 78,6 % соответственно [114]. Поверхностный слой после абляции состоял из Ta₂O₅, поэтому образование расплава (температура плавления Ta₂O₅ составляет 1877 ± 5 °С) на поверхности композитов способствовало повышению абляционной стойкости.

Боридные УККМ типа $C_f/UBTK$

В отличие от карбидной матрицы, показавшей лучшую стойкость к абляции в случае УВТК на основе ZrC , было обнаружено, что HfB_2 предпочтительнее использовать для защиты от высокотемпературного окисления, чем ZrB_2 . Например, композит C_f/HfB_2 [115] продемонстрировал лучшую защиту от окисления после 60 с испытаний в кислородно-ацетиленовом пламени (рис. 1.4). Глубина эрозии после абляции составила менее 2 мм для C_f/HfB_2 и 4,8 мм – для C_f/ZrB_2 , а поверхностный слой содержал только моноклинные диоксид гафния ($m-HfO_2$) и диоксид циркония ($m-ZrO_2$) для C_f/HfB_2 и C_f/ZrB_2 соответственно [115].

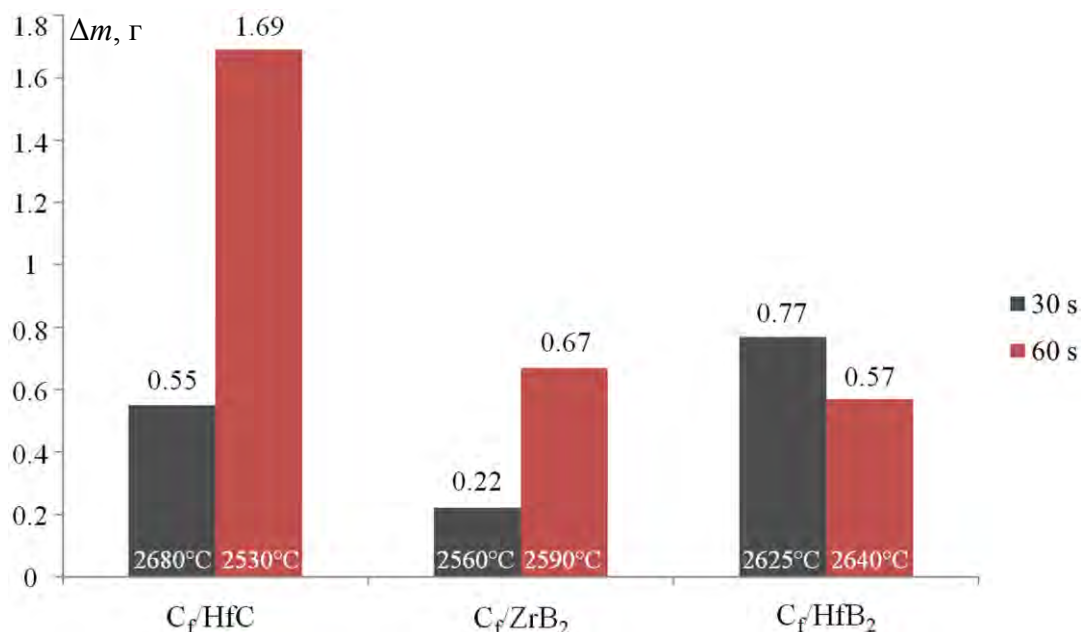


Рис. 1.4. Потеря веса Δm композитов C_f/HfC , C_f/ZrB_2 и C_f/HfB_2 после 30 и 60 с испытаний в кислородно-ацетиленовом пламени; значения температуры в основании столбца соответствуют температуре поверхности образца (согласно [115])

Оксид бора B_2O_3 , образующийся при окислении боридов, обладает хорошей стойкостью к окислению лишь при температурах ниже $1100^{\circ}C$. При увеличении температур выше $1200^{\circ}C$ B_2O_3 быстро улетучивается из-за высокого давления пара [36].

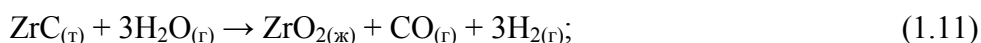
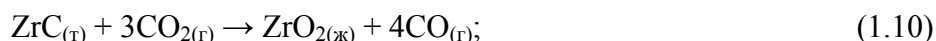
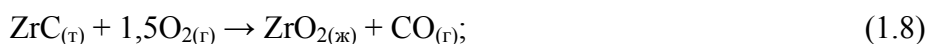
1.4.2. Композиты типа C_f/C -УВТК и их стойкость к абляции

Карбидные УККМ типа C_f/C -УВТК

Абляция C_f/C композитов – это эрозионное явление с удалением материала путем термохимического, физического и механического воздействия высокотемпературных высокоскоростных потоков газов [116]. Модификация матриц карбидами (табл. 1.2) открывает возможность использования композитов в качестве высокотемпературных конструкционных

материалов. К настоящему времени абляционные свойства композитов $C_f/C-ZrC$ всесторонне изучены [74, 75, 82, 86, 109, 116-124]. Улучшение абляционной стойкости при модифицировании углеродных матриц ZrC наблюдается во всех рассмотренных исследованиях, что объясняется рядом причин.

Во-первых, изменения свободной энергии Гиббса реакций между ZrC и газами (O_2 , O , CO_2 , H_2O и OH) меньше, чем при окислении углерода. Т.е. ZrC предпочтительнее реагирует с окислительными газами с образованием жидкого ZrO_2 [116]:



Жидкий ZrO_2 запечатывает трещины и отверстия, формируя стойкий к абляции слой, блокирующий диффузию кислорода внутрь УККМ $C_f/C-ZrC$ [74, 75, 109, 116-122].

Во-вторых, плавление ZrO_2 и последующее его испарение являются эндотермическими процессами, которые поглощают часть тепла из высокотемпературных потоков газов, уменьшая термическую эрозию углеродных материалов, что обеспечивает повышение стойкости к абляции [116, 117, 119, 133].

В-третьих, при температурах выше $2700^\circ C$ ZrO_2 и ZrC могут спекаться вместе, образуя плотный слой. Поэтому композиты $C_f/C-ZrC$ демонстрируют отличную стойкость к механической эрозии благодаря плотно прилегающей матрице ZrC и образовавшемуся защитному слою из смеси ZrC и ZrO_2 [119, 134]. Таким образом, способность матрицы к самозащите и теплопроводность композитов являются ключевыми факторами, определяющими абляционную стойкость УККМ с матрицей на основе ZrC [135].

Присутствие ZrC повышает абляционную стойкость C_f/C -композитов в кислородно-ацетиленовом пламени [75, 116, 119, 122, 123, 134, 136], в условиях лазерной абляции [109, 117, 134], в среде твердотопливного ракетного двигателя [133], в среде плазменной горелки [118, 124, 135]. Химическая эрозия была основным фактором, определяющим абляционные свойства композитов в кислородно-ацетиленовом пламени [116, 136], в то время как механический унос являлся важным механизмом абляции композитов в условиях твердотопливного ракетного двигателя [133]. Функционирование композитов $C_f/C-ZrC$ в среде азотной плазмы контролировалось термохимической абляцией, механическим разрушением и сублимацией углерода, которая играет незначительную роль в абляции композитов [124].

Улучшение абляционной стойкости $C_f/C-HfC$ композитов связывают с образованием HfO_2 [128, 129], который выступает в качестве эффективного кислородного барьера,

Табл. 1.2. Абляционные свойства композитов типа C_f/C-УВТК

Материал	Особенности получения					Параметры эксперимента					Абляционные свойства		Ист.
	Метод	Архитектура преформы	C _f , об.%	УВТК, вес.%	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Среда/оборудование	Время, с	T _f , °C	T _s , °C	R _m , мг/с	R _p , мкм/с	
C _f /C-TiC	RMI	Прошитая ткань		45 об.%	2,78	24,4	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 1,96 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,696 л/с	60		2500	1,714 мг/см ² ·с	37,22	[47]
C _f /C-ZrC	CLVD	2,5D иглопробивной войлок из углеродного волокна		19,75	1,91	8,25	Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,34 л/с	60	~3000		0,57	3,1	[74]
C _f /C-ZrC	CR	Объемный сшитый войлок из углеродного волокна		7,83	1,78	5,8	Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	60	3000		~2,6 мг/см ² ·с	~3,3	[86]
C _f /C-ZrC	TCVI+G	Цельный войлок		12,1	1,82	7,3	Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	60	~3000		0,28	0,42	[116]
C _f /C-ZrC	CVI+RMI	Войлок из углеродного волокна			2,46	5	Лазер, 10 МВт/м ²	20	~3000			28	[117]
C _f /C-ZrC	PIP	3D прошитый иглой углеродный войлок	33	16,3	1,86	21,9	Плазменная горелка, 6 А, 160 В	60	~3000	2070	5,71	20	[118]
C _f /C-ZrC	HD+CR	Прошитый иглой войлок из углеродного волокна			1,68	11,4	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	60	~3000		3,7	4,2	[119]
C _f /C-ZrC	RMI	Войлок из углеродного волокна	30	27,16 об.%	3,68	3,9	Оксиацетилен, O ₂ : 1512 л/ч; C ₂ H ₂ : 1116 л/ч	60		3000		1,4	[120]
C _f /C-ZrC	TCVI+G	2D прошитый иглой углеродный войлок		8,31	1,807	8,943	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	120	~3000	2310	0,85	7,02	[121]
C _f /C-ZrC	PIP	3D прошитый иглой углеродный войлок	28	56,3	2,06	19,4	Оксиацетилен, 4,187 МВт/м ²	60	~3100			15	[122]
C _f /C-ZrC	ICVI+RMI	2,5D прошитый иглой войлок из углеродного волокна			3,22		Оксиацетилен, 2,38 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,24 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,18 л/с	60			0,422 мг/см ² ·с	0,264	[123]
C _f /C-ZrC	TCVI+G	Иглопробивной цельный войлок		4,1	1,81		Плазменная горелка, 25 МВт/м ² , N ₂ : 0,5 МПа, 3,78 л/с	20	4727	<2700	~35	~62	[124]

Материал	Особенности получения					Параметры эксперимента					Абляционные свойства		Ист.
	Метод	Архитектура преформы	C _f , об.%	УВТК, вес.%	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Среда/оборудование	Время, с	T _f , °C	T _s , °C	R _m , мг/с	R _p , мкм/с	
C _f /C-ZrC	CVI+RMI	3D тонкотканая преформа			2,56		Оксиацетилен, O ₂ : 1,96 л/с; C ₂ H ₂ : 0,696 л/с	60	3000		4,2	-3	[125]
C _f /C-ZrC	CVI+G	Прошитый иглой войлок из углеродного волокна	10	5	1,82		Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	60			~0,55	~0,6	[126]
C _f /C-HfC	TCVI+G	Прошитый иглой объемный войлок из углеродного волокна		8,7	1,8		Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 1,512 м ³ /ч; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 1,116 м ³ /ч	30			3,02	3	[127]
C _f /C-HfC	TCVI+G	Прошитый иглой объемный войлок из углеродного волокна		6,5	1,8		Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	60	2800	~1920	~0,12 мг/см ² ·с	~0,75	[128]
C _f /C-HfC	PIP	2D прошитый иглой войлок из углеродного волокна	22,4 вес.%	35,3	2,01		Генератор плазмы, 6 А, 160 В	240		2300	0,55 мг/см ² ·с	5,31	[129]
C _f /C-Ta _{0,78} Hf _{0,22} C	PIP	2,5D прошитый иглой войлок из волокна					Оксиацетилен, 2,38 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,244 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,167 л/с	60	~3000	2228	0,43	1,18	[130]
C _f /C-(Zr Ti)C	CVI+RMI	3D тонкотканая преформа			2,54		Оксиацетилен, O ₂ : 1,96 л/с; C ₂ H ₂ : 0,696 л/с	60	3000		4,3	16	[125]
C _f /C-ZrC- YC ₂	CVI+G	Прошитый иглой войлок из углеродного волокна	10	5 _{ZrC} , 1,64 _{YC2}	1,82		Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	60			~0,95	~7,8	[126]
C _f /C-HfB ₂	TCVI+G	Прошитый иглой войлок из углеродного волокна		18,59	1,81	7,63	Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	60	~3000		~2,77	~6,8	[131]
C _f /C-ZrB ₂ - ZrC	PIP+TCVI	Иглопробивной дисковый войлок		6,1 _{ZrB2} - ZrC	1,89		Оксиацетилен, 2,38 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,24 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,18 л/с	60		~2080	~1,2	~6,9	[132]

CLVD – химическое осаждение паро-жидкофазным методом, CR – карботермическое восстановление, TCVI – химическая инфильтрация паров с температурным градиентом, G – графитизация, HD – гидротермальное осаждение, ICVI – изотермическая химическая инфильтрация паров

препятствующего окислению углерода. Кроме того, окисление HfC и образование газов CO и CO₂ способствуют поглощению большого количества тепла на поверхности композитов и защищают их от дальнейшей абляции. Ли и др. [128] исследовали абляционные свойства композитов C_f/C с различным (0-11,5 вес. %) содержанием HfC. Композиты, содержащие 6,5 вес. % HfC, показали наилучшую стойкость к абляции. При массовой доле HfC более 6,5 вес. % трещины, образовавшиеся на поверхности, служили диффузионными каналами для окислительной атмосферы и, таким образом, ускоряли абляцию композитов. Образование трещин объяснялось несоответствием КЛТР между углеродной матрицей и HfC, а также образованием CO в процессе графитизации. Кроме того, трещины снижали теплопроводность композитов, что приводило к повышению температуры и ускорению процессов абляции. Несоответствие КЛТР между углеродным волокном и матрицей TaC также приводило к образованию микротрещин в C_f/C-TaC композите [137].

Ожидается, что введение сложной керамики в C_f/C композиты улучшит их стойкость к абляции и механические характеристики. Оксидный слой на поверхности композитов C_f/C-Ta_{0,78}Hf_{0,22}C подвергался испытаниям на абляцию при температуре более 2200 °C, демонстрируя компактную морфологию и указывая на высокую адгезию с подложкой [130]. На начальной стадии абляции преимущественно образовывался оксидный слой, состоящий из HfO₂ и Ta₂O₅, а фаза Hf₆Ta₂O₁₇ формировалась *in situ* при растворении Ta₂O₅ в HfO₂. Таким образом, хорошая устойчивость к абляции подобных систем объясняется образованием многофазных оксидов, включая Hf₆Ta₂O₁₇ с относительно высокой температурой плавления (~2450 °C) и хорошей стабильностью без фазовых превращений [138]. Плавление Ta₂O₅ при ~ 1870 °C способствовало закрытию пор, вызванных выходом газов, и трещин, обусловленных несоответствием КЛТР керамики и углеродной части подложки.

Боридные УККМ типа C_f/C-УВТК

Эффективным методом может быть введение в матрицу керамических частиц ZrB₂ или HfB₂ для улучшения стойкости УККМ к окислению и тепловому удару благодаря высоким температурам их плавления в сочетании со способностью образовывать тугоплавкие оксидные пленки, выдерживающие нагрев до 2500 °C (табл. 1.2). Танг и др. [107] установили, что добавление ZrB₂ в C_f/C композиты значительно улучшило их стойкость к абляции при тепловом потоке 3,92 МВт/м² благодаря тому, что расплавленный ZrO₂ препятствовал диффузии кислорода.

Сочетание низкой плотности, хороших механических свойств, устойчивости к тепловому удару и высокотемпературному окислению, продемонстрированные C_f/C композитами с частицами HfB₂ [139, 140], явно подчеркивают их потенциал для аэрокосмических применений.

Образование защитного слоя во время испытаний в плазменно-дуговой установке благоприятно сказалось на эксплуатационных характеристиках композита.

1.4.3. Композиты типа C_f/C-SiC-УВТК и их стойкость к абляции

Для управления стойкостью УККМ к абляции в матрицу может быть введен SiC. Преобладающее большинство исследований в этой области [51, 57-62, 76-78, 80, 81, 85, 107, 112, 132-163] демонстрирует повышение жаростойкости и абляционной стойкости композитов. Увеличение сопротивления абляции обычно связывают с формированием стеклофазы на основе SiO₂, заполняющей пористые продукты окисления УВТК и блокирующей проникновение окислителей вглубь [132, 141, 142]. Более того, при рабочих температурах выше 2000 °С между SiO₂ и ZrO₂/HfO₂ образуются растворы, что приводит к уменьшению температуры плавления оксидной пленки [143-145], а снижение вязкости способствует залечиванию пор и трещин, что улучшает защиту углеродных волокон от окисления [146].

Карбидные УККМ типа C_f/C-SiC-УВТК

Однофазные УВТК. Большинство исследований посвящено композитам с УВТК на основе ZrC (табл. 1.3), поскольку улучшение их антиабляционных свойств за счет введения в матрицу керамических фаз ZrC-SiC широко известно [141, 142, 146-152]. Реакции (1.1)-(1.24) являются наиболее вероятными в процессе абляции композитов C_f/C-ZrC-SiC в зависимости от температуры, времени экспозиции и условий испытаний, а продуктами абляции могут быть ZrO₂, SiO₂, CO, CO₂, SiO и ZrO [146, 149, 151]:



Табл. 1.3. Абляционные свойства карбидных композитов типа C_f/C-SiC-УВТК

Материал	Особенности получения						Параметры эксперимента					Абляционные свойства		Ист.
	Метод	Архитектура преформы	C _f , об.%	УВТК, вес.%	SiC, вес.%	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Среда/оборудование	Время, с	T _f , °C	T _s , °C	R _m , мг/с	R _p , мкм/с	
C _f /C-ZrC-SiC	CLVD	Углеродный войлок		24,2 об.%	14,08 об.%	2,18	19,14	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	90	3000		~4,5	~5,4	[57]
C _f /C-ZrC-SiC	PIP	3D преформа из углеродного волокна	~40	24,34	5,68	1,96		Генератор плазмы, 6 А, 210 В	60		~2300	-2,07	1,02	[62]
C _f /C-ZrC-SiC	CLVD+PIP	2,5D иглопробивной углеродный войлок		23,03	8,11	2,13	14,39	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,34 л/с	60		2522	1,22	1,07	[77]
C _f /C-ZrC-SiC	RMI	2,5D иглопробивная цельная преформа				2,81	3,5	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 1,96 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,696 л/с	120		2500	0,02	-0,33	[78]
C _f /C-SiC-ZrC	ICVI+RMI	2D войлок	24,5			1,86	0,3	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 0,21 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,155 л/с	30		2300	0,24	1,33	[81]
SiCnw-C _f /C-ZrC-SiC	CLVD	Иглопробивной углеродный войлок				1,88	12,34	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,34 л/с	90		~2450	~5,4	~5,5	[94]
SiCnw/PyC-C _f /C-ZrC-SiC	CLVD	Иглопробивной углеродный войлок				2,1	9,94	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,34 л/с	90		~2350	~2,1	~1,7	[94]
C _f /C-ZrC-SiC	RMI+LPS					2,73		Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 1,96 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,696 л/с	300		2378	0,87	-0,28	[97]
C _f /C-ZrC-SiC	PIP+RMI	2D иглопробивной углеродный войлок	~53,3	~30,7		2,97	4,8	Оксиацетилен, 4,18 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	60		~2360		0,69	[142]
C _f /C-ZrC-SiC	PIP	2,5D иглопробивной войлок		10,21	18,77	2,03		Генератор плазмы, 6 А, 160 В	60		2300	-1,57	0,37	[147]
C _f /C-SiC-ZrC	RMI	3D иглопробивной войлок				2,35		Оксиацетилен, ~4,2 МВт/м ²	20		~3000		-4	[148]

Материал	Особенности получения						Параметры эксперимента				Абляционные свойства		Ист.	
	Метод	Архитектура преформы	C _f , об.%	УВТК, вес.%	SiC, вес.%	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Среда/оборудование	Время, с	T _f , °C	T _s , °C	R _m , мг/с		R _f , мкм/с
C _f /C-ZrC-SiC	CVI+PIP	Прошитая иглой цельная заготовка из углеродного волокна		7,28 об.%	4,88 об.%	1,98		Плазменное пламя, 652 А, 62 В, Ar: 40 л/мин; H ₂ : 10 л/с	180		2342	1,73	0,194	[149]
C _f /C-ZrC-SiC	PIP	2D прошитый иглой войлок из углеродного волокна		12,2 об.%		2,22	19,7	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	120	3000		-0,375	2,48	[151]
C _f /C-ZrC-SiC	CVI+PIP	2D иглопробивной войлок из углеродного волокна		14,46	28,68	1,93	6,32	Оксиацетилен, 4,18 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	60	~3000	~2340	2,95	15	[152]
C _f /C-SiC-ZrC	PIP	Иглопробивной углеродный войлок				1,91	9,6	Генератор плазмы, 6 А, 160 В	60		2300	0,078	14,2	[153]
C _f /C-HfC-SiC	PIP	2D прошитый иглой войлок из углеродного волокна				2,5		Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	120		~2580	~0,11	~2,58	[144]
C _f /C-SiC-HfC	PIP	2D прошитый иглой войлок из углеродного волокна				2,41	11,52	Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	120	3000		1,3	0,91	[145]
C _f /C-SiC-(Zr _x Hf _{1-x})C	RMI	2,5D прошитый иглой войлок из углеродного волокна				2,9	3,82	Воздушная плазма, Ar: 5,0 бар, 2000 л/ч; H ₂ : 3,3 бар, 150 л/ч	60		~2050	7,071	3,449	[45]
C _f /C-SiC-ZrC-TiC	RMI	Прошитая ткань		14,4 _{ZrC} 2,8 _{TiC} об.%	57,8 об.%	3,25	9,7	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 1,96 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,696 л/с	60		2500	0,008 мг/см ² ·с	0,000	[47]

LPS – жидкофазное спекание

В целом ZrC и SiC будут преимущественно реагировать с кислородом газового потока, предотвращая преждевременный расход углерода (C_f и C_{pyC}) [149]. В центре аблируемой поверхности наблюдается самая высокая температура, где образующиеся SiO_2 и ZrO_2 могут спекаться вместе, формируя плотный слой, который блокирует диффузию окислителей и противостоит сверхвысокотемпературному уносу потоком кислородно-ацетиленового пламени [146]. Также около $1677\text{ }^{\circ}C$ может образовываться двойная эвтектика в системе SiO_2 - ZrO_2 и температура не повышается до тех пор, пока твердый SiO_2 полностью не перейдет в жидкую фазу [149]. Твердая фаза ZrO_2 , в свою очередь, может образовать бинарную эвтектическую систему ZrO_2 - SiO_2 с расплавленной эвтектикой SiO_2 - ZrO_2 . С повышением температуры твердый ZrO_2 будет постепенно растворяться в расплавленной эвтектике, а SiO_2 может испаряться из нее, что является эндотермическим процессом, способствующим замедлению скорости нагрева [149]. Когда концентрация ZrO_2 в расплавленной эвтектике достигает насыщения, новая фаза ZrO_2 начинает осаждаться из нее. При достижении температуры $2342\text{ }^{\circ}C$ бинарная эвтектическая система ZrO_2 - SiO_2 демонстрирует относительно высокое содержание частиц ZrO_2 и низкое содержание расплава. Таким образом, динамическое изменение состава эвтектической системы с ростом температуры способствует защите композитов от окисления [149].

На поверхности композитов C_f/C - SiC - ZrC можно выделить три типичные области абляции: центр абляции, переходная область и край [148, 149, 151, 152]. Как правило, в области края материалы слегка окислены и нет очевидной потери массы, т.к. температура и воздействие газов горения здесь самые низкие среди всех областей [148, 151]. Формирование слоя SiO_2 в области края связано как с пассивным окислением SiC (реакции (1.1) и (1.2)), так и с конденсацией монооксида SiO , образующейся при активном окислении SiC (реакции (1.3), (1.4) и (1.17)) [142]. Температура в переходной области абляции находится в диапазоне 1700 - $2700\text{ }^{\circ}C$ [134, 148], поэтому формирующийся расплав Si - Zr - $O_{(ж)}$ (реакция (1.24)) может способствовать уплотнению окидной пленки (рис. 1.5). В центре абляции со сверхвысокими температурами поверхности (выше 2400 - $2500\text{ }^{\circ}C$) образующийся ZrO_2 покрывает волокна и замедляет их окисление [146, 148].

Согласно [141, 142] нерегулярные крупные агломераты образуются в результате переосаждения и рекристаллизации ZrO_2 , соединяются между собой, создавая пористый каркас, который может эффективно противостоять механическому уносу высокоскоростным потоком пламени во время абляции. Однако Чжао и др. [152] показали, что при значительной продолжительности абляции пористый каркас ZrO_2 отслаивается под действием высокоскоростного газового потока из-за плохой стабильности такой конфигурации. При температуре выше $2700\text{ }^{\circ}C$ ZrO_2 плавится в соответствии с реакцией (1.21), обеспечивая уплотнение поверхностной структуры в результате заполнения каналов, трещин и пор в пленке

и матрице [151]. Кремнезем SiO_2 термохимически стабилен при температурах ниже 1800°C и полностью теряет свой защитный эффект при температурах выше 2300°C , что обусловлено реакциями (1.5), (1.16) и (1.18) [151]. Примечательно, что испарение расплава SiO_2 приводит к расходованию большей части подведенного тепла в этой области [146].

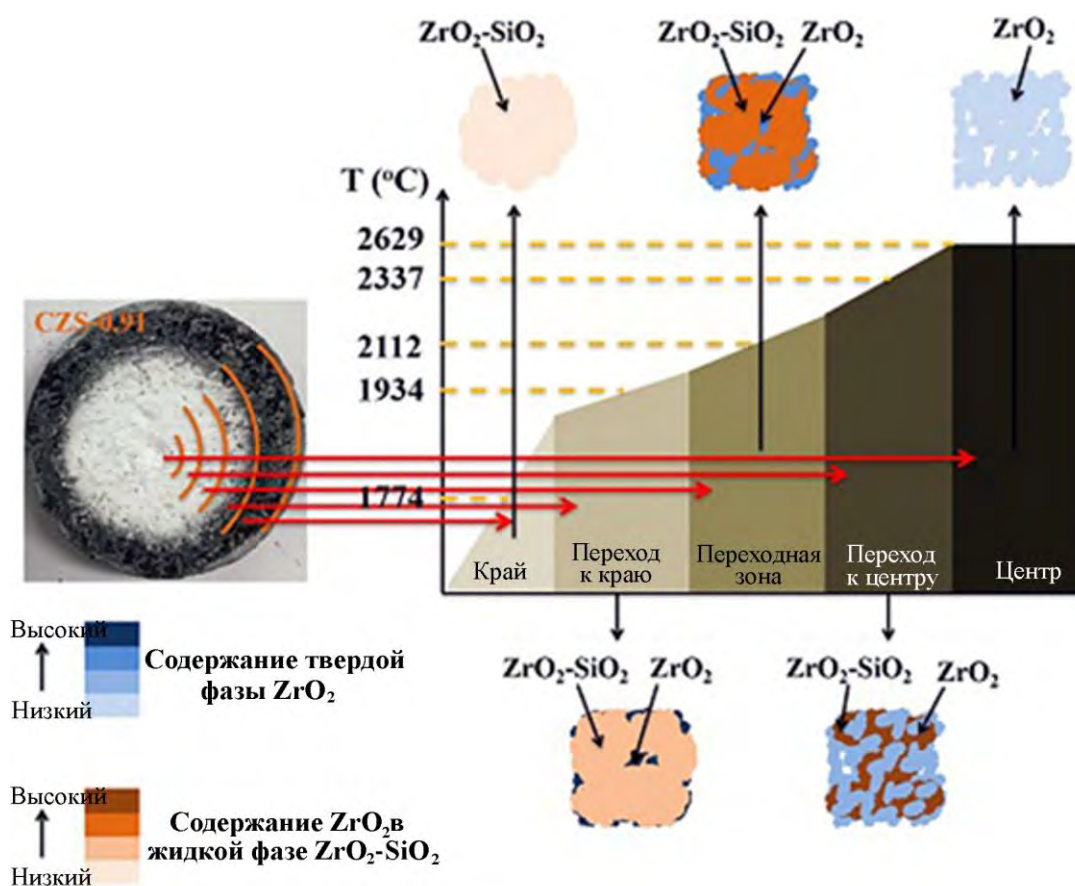
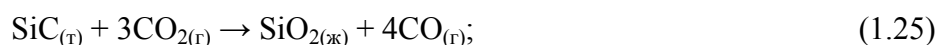
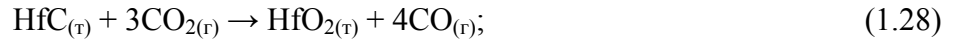
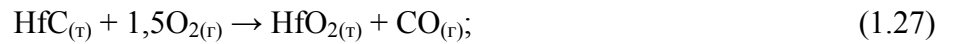


Рис. 1.5. Эволюция слоя $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ при абляции поверхности композита $\text{C}_f/\text{C-ZrC-SiC}$, полученного из заготовки плотностью $0,91 \text{ г/см}^3$ (CZS-0,91) [57]

Композиты C_f/C , модифицированные HfC , имеют низкую стойкость к абляции при относительно невысоких температурах из-за тугоплавкости HfO_2 [143]. Тем не менее, $\text{C}_f/\text{C-SiC-HfC}$ композиты [143] продемонстрировали отличные абляционные свойства, обусловленные образованием вязко-текучего слоя на основе HfO_2 , несмотря на то, что температура поверхности образцов (2400 и 2510°C) была ниже температуры плавления HfO_2 . Формирование раствора между SiO_2 и HfO_2 привело к более низкой температуре плавления оксидного слоя [145], что способствовало залечиванию несплошностей.

Скорость абляции $\text{C}_f/\text{C-SiC-HfC}$ композитов контролировалась реакциями (1.1)-(1.5), (1.7), (1.13)-(1.18) и (1.25)-(1.29) [143, 145]:

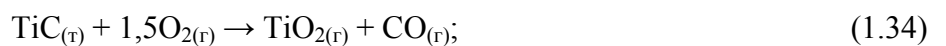
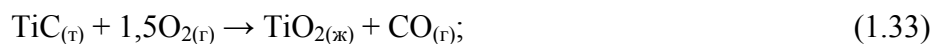
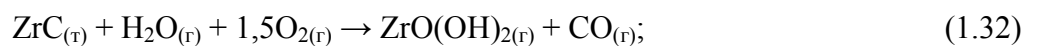
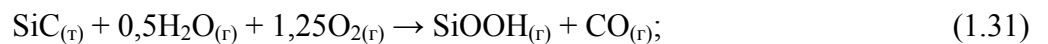
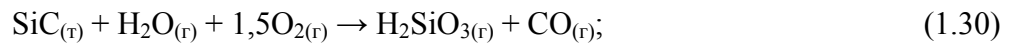




Таким образом, продукты окисления и слоистая структура, состоящая из внешнего слоя SiO_2 и внутреннего слоя $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$, обеспечивали композитам эффективную защиту [143, 145]. С одной стороны, испарение SiO_2 снижало температуру поверхности, а расплавленный SiO_2 служил защитным слоем для УККМ [144]. С другой стороны, окисление HfC способствовало поглощению тепла от пламени, а расплавленный $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ служил защитным слоем для композитов при более высоких температурах.

Многофазные УВТК. Поскольку HfO_2 и ZrO_2 обычно образуют пористые структуры в процессе низкотемпературного окисления, создание многофазной матрицы в УККМ может стать эффективным подходом для повышения их устойчивости к сверхвысокотемпературной абляции [45]. SiC обладает устойчивостью к окислению при умеренных температурах, стеклообразный SiO_2 может эффективно препятствовать дальнейшему проникновению кислорода, а HfO_2 и ZrO_2 могут растворяться в жидком SiO_2 при более высоких температурах с образованием стеклообразной фазы Si-Hf-Zr-O . Это позволяет защитному слою иметь меньшую скорость диффузии кислорода и лучшую способность к самозалечиванию [45, 79, 144]. Кроме того, взаимодействие между указанными оксидами может увеличить вязкость стеклообразных фаз, а, следовательно, снизить риск их механического уноса высокоскоростными потоками [45, 154].

Матрица SiC-ZrC-TiC обеспечивает образование защитных оксидов с иерархическим сочетанием температур плавления и сверхвысокотемпературной испаряемостью в процессе абляции [20]. Химические реакции окисления и улетучивания $\text{C}_f/\text{C-SiC-ZrC-TiC}$ композитов в кислородно-ацетиленовом пламени при 2500 °С представлены (1.1)-(1.7), (1.13)-(1.19), (1.24), (1.25), (1.26), (1.30)-(1.35) [47]:



Многофазные оксидные пленки адаптируются к окружающей среде путем уменьшения компонентов с более низкой температурой плавления и выделения оксидов с более высокой тугоплавкостью [47]. Например, когда $\text{SiO}_{2(\text{ж})}$ улетучивается через $\text{SiO}_{(\text{г})}$, то из уменьшающегося $\text{SiO}_{2(\text{ж})}$ выделяются оксиды с высоким содержанием Ti , а осаждение оксидов с

высоким содержанием Zr из жидкой фазы повышает вязкость поверхностного оксидного слоя. Таким образом, интенсивное окисление и унос потоком предотвращаются благодаря образованию непрерывного оксидного слоя на $C_f/C-SiC-ZrC-TiC$ композите (рис. 1.6), а испарение уменьшается из-за формирования твердых растворов со структурой $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ [47].

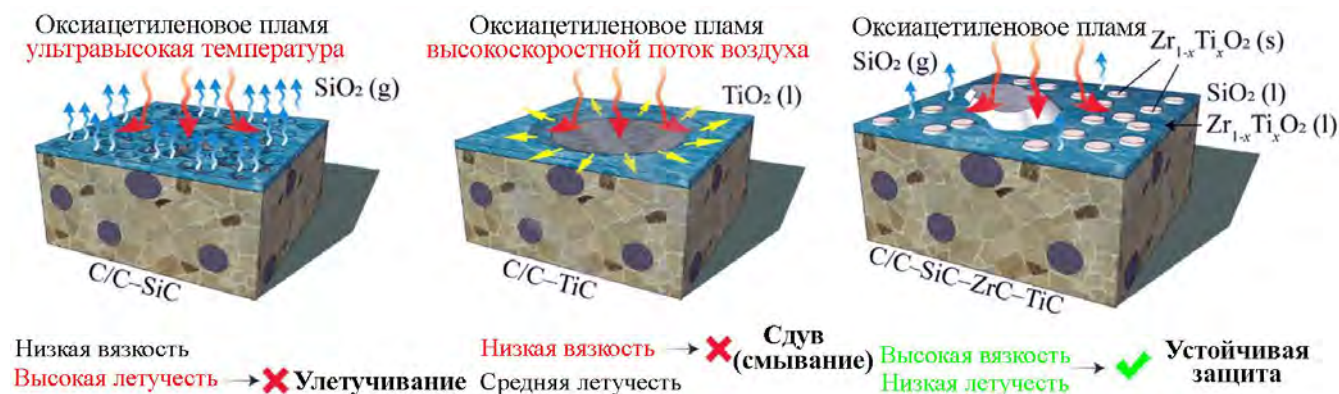


Рис. 1.6. Схематическое изображение механизмов абляции композитов $C_f/C-SiC$, $C_f/C-TiC$ и $C_f/C-SiC-ZrC-TiC$ при температуре 2500 °C [47]

Композиты $C_f/C-SiC-TiC-TaC$, подвергнутые воздействию кислородно-ацетиленового пламени с тепловым потоком 4 МВт/м² в течение 7,5 с, продемонстрировали повышенную способность сопротивляться абляции по сравнению с C_f/C композитом [155]. Было подтверждено, что самогенерирующееся защитное стеклокерамическое покрытие из кремнезема и эвтектик TiO_2-SiO_2 и $Ta_2O_5-SiO_2$ успешно восстанавливает сплошность матрицы, проникая в трещины и заполняя их. Однако матрица $SiC-TiC-TaC$ в процессе эксплуатации подвергалась растрескиванию из-за несоответствия КЛТР между содержащимися карбидами. Поэтому целостность композитов нарушалась, когда условия испытаний становились более жесткими с точки зрения температуры, давления и реакционной способности газов.

Боридные УККМ типа $C_f/C-SiC-UBTK$

Для дальнейшего повышения стойкости к окислению УККМ с матрицей на основе диборида в качестве второй фазы вводят SiC (табл. 1.4). Это обеспечивает образование при окислении газоплотной пленки на основе боросиликата, повышающей жаростойкость композитов, а испарение B_2O_3 и SiO_2 способствует снижению температуры поверхности [154]. Например, $C_f/C-SiC-ZrB_2$ композиты показали хорошую стойкость к абляции под действием кислородно-ацетиленового пламени с тепловым потоком 2,38 МВт/м² в течение 60 с [154]. Было обнаружено, что в центральной области образцов образовался плотный слой на основе модифицированного стекла, в котором частицы ZrO_2 вкраплены в SiO_2 . Формирование твердого пористого каркаса из ZrO_2 улучшило механическую целостность внешнего слоя и сохранило

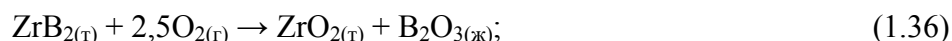
Табл. 1.4. Абляционные свойства боридных композитов типа C_p/C-SiC-УВТК

Материал	Особенности получения						Параметры эксперимента					Абляционные свойства		Ист.
	Метод	Архитектура преформы	C _p , об.%	УВТК, вес.%	SiC, вес.%	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Среда/оборудование	Время, с	T _в , °C	T _с , °C	R _m , мг/с	R _p , мкм/с	
C _p /C-SiC-ZrB ₂	RMI	2D пористый C/C		~13	~78	2,25		Оксиацетилен, 2,38 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,24 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,18 л/с	60		~2200	0,61	6,72	[154]
C _p /C-ZrB ₂ -SiC	HSLSI+PIP	Интегрированный прошитый войлок				2,88	7,1	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 1,96 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,696 л/с	120		2500	0,4	0,91	[157]
C _p /C-SiC-ZrB ₂	RMI	T300 углеродное волокно на основе ПАН прекурсора				2,25	8	Оксиацетилен, 2,38 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,24 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,18 л/с	60		~2040	1,4	13	[158]
C _p /C-SiC-ZrB ₂	RMI	2D войлок из углеродного волокна		~13	~78	2,3	7,5	Твердотопливный ракетный двигатель	5-7	~3200			3,07 мм/с	[159]
C _p /C-SiC-ZrB ₂	RMI	2D прошитый иглой войлок из углеродного волокна				~2,3		Оксиацетилен, 2,38 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 1512 л/ч; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 648 л/ч	60		~2050	1,4	13	[160]
C _p /C-HfB ₂ -SiC	HSLSI+PIP	2,5D прошитый иглой войлок из углеродного волокна	25	24 об.%	34 об.%	4,07	7,5	Оксиацетилен, 3,86 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 1,96 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,696 л/с	120		2500	0,5	0,415	[161]
C _p /C-HfB ₂ -SiC	PIP+RMI	2D прошитый иглой войлок из углеродного волокна				1,75-1,85	15,56-17,21	Оксиацетилен, 2,38 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,24 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,18 л/с	90		2190	0,129 мг/см ² ·с	2,06	[162]
C _p /C-HfB ₂ -SiC	PIP	2,5D прошитый иглой войлок из углеродного волокна				1,94-2,03		Оксиацетилен, 2,38 МВт/м ²	60		2466	2,1	14,7	[163]
C _p /C-SiC-ZrB ₂ -LaB ₆	PIP		~30,28 вес.%	12,38 _{LaB6} вес.% 32,31 _{MC} вес.%	~8,96 вес.%	2,25		Генератор плазмы	360		2641	0,38	0,37	[164]

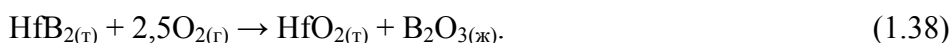
HSLSI – пропитка суспензией с высоким содержанием твердых частиц; ПАН – полиакрилонитрил; MC – смесь керамик

стеклообразный SiO_2 . Вязкость последнего увеличилась за счет модифицирования ZrO_2 [156], что способствовало защите композитов от эрозионного уноса [154].

Ран и др. [157] объясняли положительный эффект совместного добавления ZrB_2 и SiC (кислородно-ацетиленовое пламя, 2500 °C, 120 с) поглощением части тепла за счет испарения газов, образующихся при окислении SiC и ZrB_2 , и действием непрерывного слоя ZrO_2 в качестве барьера, препятствующего дальнейшему окислению. Основными возможными реакциями во время абляции были (1.1)-(1.5), (1.7), (1.13)-(1.18), (1.25), (1.26) и (1.36), (1.37) [154, 157-160].



Композиты типа $\text{C}_f/\text{C-SiC-УВТК}$ на основе HfB_2 также интенсивно исследуются [161-163]. Эффективность противоабляционного механизма $\text{C}_f/\text{C-SiC-HfB}_2$ при испытании в кислородно-ацетиленовом пламени при 2500 °C в течение 120 с в значительной степени связывали с размером частиц в матрице. Мелкие частицы HfB_2 были однородно распределены в композите, что привело к небольшому начальному размеру зерен HfO_2 во время абляции [161]. Малый размер частиц означал высокую насыпную плотность, что обуславливало накопление зерен HfO_2 на дне жидкого SiO_2 и их высокую спекаемость. Структура, при которой внешний слой представляет собой стеклообразный SiO_2 , а внутренний – спеченный HfO_2 , позволяла блокировать диффузию окислителей в подложку во время огневых экспериментов [161, 162]. Основными возможными реакциями во время абляции были (1.1)-(1.5), (1.7), (1.13)-(1.18), (1.25), (1.26), (1.37) и (1.38) [161-163]:



Фанг и др. [164] исследовали влияние LaB_6 на стойкость к абляции $\text{C}_f/\text{C-SiC-ZrB}_2\text{-LaB}_6$ композитов в плазменном пламени до 360 с. Благодаря реакционному спеканию с участием LaB_6 в подложке был создан компактный керамический скелет, который сыграл важную роль в уплотнении и сопротивлении абляции. Окисление равномерно распределенных соединений La и Zr привело к образованию многофазной пленки, включающей фазы SiO_2 , ZrO_2 , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{0,71}\text{Zr}_{0,29}\text{O}_{1,65}$ и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. При относительно коротком времени абляции доминирующее защитное действие оказывало жидкое стекло $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. С увеличением времени воздействия смешение и частичное растворение оксидов ZrO_2 , $\text{La}_{0,71}\text{Zr}_{0,29}\text{O}_{1,65}$ и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ превращало оксидную пленку в компактный вязко-текучий слой, что приводило к минимальным значениям скорости абляции [164]. Формирование такого газоплотного и бесшовного многофазного слоя эффективно повысило длительную абляционную стойкость композитов.

Большинство исследований посвящено модифицированию матриц керамиками $ZrC-SiC$ или ZrB_2-SiC для повышения стойкости композитов к абляции. Однако ожидается, что введение в матрицу тройной керамики $ZrB_2-ZrC-SiC$ (табл. 1.5) приведет к улучшению антиабляционных свойств [165]. Огневые испытания в плазме в течение 180 с показали, что $C_f/C-ZrB_2-ZrC-SiC$ композиты обладают хорошей стойкостью к абляции, что объясняется следующими аспектами [166]. Во-первых, фазы ZrC , ZrB_2 и SiC быстро окисляются с образованием оксидов ZrO_2 и SiO_2 . Их взаимодействие согласно (1.24) приводит к формированию на поверхности композита стеклообразной пленки $Si-Zr-O$ с высокой вязкостью. Считается, что именно раствор $Si-Zr-O$, а не отдельные фазы SiO_2 и ZrO_2 , играет наиболее важную роль в сопротивлении абляции [166]. Пористые слои раствора $Si-Zr-O$ и зерен ZrO_2 с прослойками SiO_2 выступают в качестве эффективного барьера, препятствующего проникновению окислителей вглубь. Во-вторых, испарение B_2O_3 и SiO_2 отводит часть теплового потока от композитов. Известно, что добавление ZrB_2 в композиты C_f/SiC может снизить максимальную температуру их поверхности, а высокая степень черноты ZrB_2 является причиной увеличения излучательной способности соответствующих композитов [166]. Однако после абляции в течение 240 с стеклообразная пленка $Zr-Si-O$ и подслой ZrO_2-SiO_2 были в значительной степени разрушены, поэтому углеродные волокна подверглись абляции из-за окисления и уноса [166].

Янг и др. [165] использовали кислородно-ацетиленовую и плазменную горелки для исследования стойкости к абляции $C_f/C-ZrB_2-ZrC-SiC$ композитов в течение 120 с в условиях доминирования O_2 и $H_2O + O_2$ соответственно. Различия в механизмах абляции и в типе защитных слоев, формируемых на поверхности композитов, были следствием различных температур и окислительных сред, получаемых в двух видах пламени. В центре образцов температура кислородно-ацетиленового пламени достигала ≥ 3000 °С, в то время как температура плазменного пламени превышала 2300 °С. Кроме того, кислородно-ацетиленовое пламя создавало более насыщенную кислородом атмосферу, чем плазменное пламя. При генерации плазменного пламени в качестве окислителей использовались в основном водяной пар и кислород воздуха [129], а при генерации кислородно-ацетиленового пламени кислород поступал и из воздуха, и от избытка O_2 в процессе горения [165]. Из-за более сильной окислительной атмосферы кислородно-ацетиленового пламени (основными продуктами сгорания являлись, мол. %: 43,02 O_2 ; 15,38 CO_2 ; 12,04 CO ; 10,75 O ; 8,45 OH и 7,83 H_2O [116, 165, 171]) и более высокой температуры фазы ZrB_2 , ZrC , SiC в центре абляции были полностью окислены и превращены в оксиды ZrO_2 и SiO_2 . Образовавшийся расплав ZrO_2-SiO_2 с высокой вязкостью под воздействием высокотемпературного пламени (≥ 3000 °С) растекался и закрывал дефекты на абляционной поверхности. Хотя синтезируемые B_2O_3 и боросиликат в основном

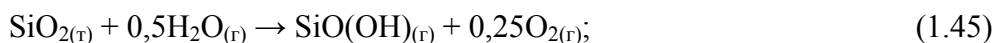
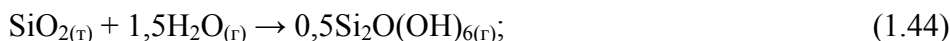
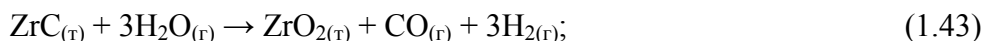
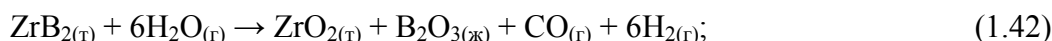
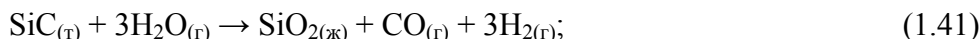
Табл. 1.5. Абляционные свойства карбидно-боридных композитов типа C_f/C-SiC-УВТК

Материал	Особенности получения						Параметры эксперимента					Абляционные свойства		Ист.
	Метод	Архитектура преформы	C _f , об.%	УВТК, вес.%	SiC, вес.%	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Среда/оборудование	Время, с	T _f , °C	T _с , °C	R _m , мг/с	R _i , мкм/с	
C _f /C-LaB ₆ -HfC-SiC	PIP		28,76 вес.%	11,59 _{LaB6} 10,21 _{HfC}	23,85	2,38		Генератор плазмы	120		2641	1,47	3,80	[48]
C _f /C-LaB ₆ -HfC-TaC-SiC	PIP		27,35 вес.%	11,02 _{LaB6} 10,01 _{HfC} 19,96 _{TaC}	9,28	2,45		Генератор плазмы	120		2641	1,129	3,133	[48]
C _f /C-ZrB ₂ -ZrC-SiC	PIP	3D преформа из углеродного волокна				2		Генератор плазмы, 6 А, 160 В	240		>2300	0,882 мг/см ² ·с	0,063	[93]
C _f /C-ZrB ₂ -ZrC-SiC	PIP+TCVI	Иглопробивной дисковый войлок		10 _{ZrB2-ZrC-SiC}		1,87		Оксиацетилен, 2,38 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,24 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,18 л/с	240		~2240	~0,88	~2,8	[132]
C _f /C-ZrB ₂ -ZrC-SiC	PIP	3D преформа из углеродного волокна				2		Генератор плазмы, 6 А, 160 В	120		2300	-0,13	0,04	[165]
C _f /C-ZrB ₂ -ZrC-SiC	PIP	Иглопробивная углеродная ткань				1,98		Генератор плазмы, 6 А, 160 В	240			6,52 мг/см ² ·с	3,35	[166]
C _f /C-ZrB ₂ -ZrC-SiC	PIP	Прошитая углеродная ткань				1,98		Генератор плазмы, 6 А, 160 В	120		~2300	4,65 мг/см ² ·с	2,46	[167]
C _f /C-ZrB ₂ -ZrC-SiC	TCVI+PIP	T300 углеродный войлок на основе ПАН прекурсора				2,1	10	Оксиацетилен, 4,18 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	60		~2410	22,8 мг/см ² ·с	36,5	[168]
C _f /C-ZrC-ZrB ₂ -SiC	PIP	2D прошитый иглой войлок из углеродного волокна	25			2,1	17,88	Оксиацетилен, 2,38 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,24 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,18 л/с	120		~2100	0,0358 мг/см ² ·с	0,204	[169]
C _f /C-SiC-ZrB ₂ -ZrC	TCVI+PIP	2,5D ткань из углеродного волокна		52,4 _{SiC-ZrB2-ZrC} SiC/ZrB ₂ /ZrC 2:1:2		2,1		Генератор плазмы, 6 А, 160 В	50		~2327	~12.5	~16.5	[170]

испарялись под воздействием высокотемпературного пламени, они позволяли композитам иметь высокую способность к самозалечиванию при низких температурах (≤ 1800 °C). Таким образом, при окислении композитов в кислородно-ацетиленовом пламени могут протекать реакции (1.1)-(1.26), (1.30)-(1.32), (1.36), (1.37), (1.39) и (1.40):



При испытании в плазменном пламени помимо этих реакций могут также происходить реакции (1.41)-(1.46), вызванные значительной эрозией от воздействия водяного пара:



Плазма создавала более слабый эффект окисления и более низкую температуру абляции. Поэтому фазы ZrB_2 , ZrC , SiC в центре абляции окислялись лишь частично и превращались в чешуйки ZrO_2-SiO_2 . После воздействия плазмы в течение 120 с в центре абляции образовался пористый слой, состоящий из смеси частиц $ZrO_2-SiO_2-ZrB_2-ZrC-SiC$, а не сплошная пленка. Тем не менее, оба типа сформированных защитных слоев эффективно снижали диффузию окислителей и теплопередачу в подложку, что обеспечило $C_f/C-ZrB_2-ZrC-SiC$ композитам высокую стойкость к абляции при температурах 2300 и 3000 °C [165].

1.4.4. Композиты типа C_f/SiC -УВТК и их стойкость к абляции

Некоторые исследователи также выделяют класс композиционных материалов, содержащих в матрице SiC без пиролитического углерода и кокса, отличительной особенностью которых, как правило, является высокая доля УВТК.

Карбидные УВТК типа C_f/SiC -УВТК

Однофазные УВТК. Потенциал композитов с матрицей на основе ZrC (табл. 1.6) для сверхвысокотемпературных применений был изучен в работе [112] путем сравнения поведения C_f/ZrC , C_f/SiC и $C_f/SiC-ZrC$ композитов при абляции в кислородно-ацетиленовом пламени с тепловым потоком около $4,2 \text{ МВт/м}^2$. С увеличением содержания SiC линейная и массовая скорости абляции $C_f/ZrC-SiC$ возрастали, однако они были значительно ниже таковых для C_f/SiC композита. Таким образом, сочетая в себе особенности матриц ZrC и SiC , $C_f/SiC-ZrC$

Табл. 1.6. Абляционные свойства карбидных композитов типа C_f/SiC-УВТК

Материал	Особенности получения					Параметры эксперимента					Абляционные свойства		Ист.	
	Метод	Архитектура преформы	C _f , об.%	УВТК, об.%	SiC, об.%	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Среда/оборудование	Время, с	T _p , °C	T _s , °C	R _m , мг/с		R _p , мкм/с
C _f /ZrC-SiC	RMI	2,5D цельный C/C				2,49	8,1	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 1,96 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,696 л/с	60		~2500	3,90	3,62	[46]
C _f /ZrC-SiC	SI+RMI	3D ткань	~28	32,01	25,41	3,42	7,49	Плазменная аэродинамическая труба, 30 кВт	60		2200	4,61	30,7	[66]
C _f /ZrC-SiC	PIP	3D 4d преформа		15,1	17,3	2,15	15,7	Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ²	60	~3000		12,1	11	[67]
C _f /ZrC-SiC	VSI	3D ткань	28	26		2,01	10	Оксиацетилен	600		1800	13	4	[69]
C _f /SiC-ZrC	PIP	3K ткань				~3,34		Оксиацетилен, 4,187 МВт/м ²	30	~3100	~2000	7,3	3,7	[72]
C _f /ZrC-SiC	PIP	3D 4d преформа	~41	17,3	25,8	2,11	15	Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ² , O ₂ : 1,41 м ³ /ч; C ₂ H ₂ : 1,04 м ³ /ч	40	~3000	~2700	8,8	23	[83]
C _f /ZrC-SiC	PIP	Прошитая ткань из углеродного волокна	37,1	26,8	6,5	1,99	29,6	Оксиацетилен, 4,187 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 1512 л/ч; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 1116 л/ч	90		~2200	8,9	13,6	[173]
C _f /ZrC-SiC	PIP	3D 4d преформа	45			2,03	18,53	Оксиацетилен, 2,38 МВт/м ² , O ₂ : 0,88 м ³ /ч; C ₂ H ₂ : 0,65 м ³ /ч	20		2320	6,83	27,58	[174]
C _f /ZrC-SiC	PIP	Войлок		21,4	21,3	2,13	18	Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ²	80	~3000		11,7	31,8	[175]
C _f /ZrC-SiC	PIP	3D 4d ткань		34		2,14	10	Плазменная аэродинамическая труба, 25,12 МВт/м ² , N ₂ : 0,5 МПа, 13596 л/ч	600		2127	0,7	0,9	[176]
C _f /ZrC-SiC	<i>in-situ</i> реакция	3D ткань	~40			2,48	8	Плазменная аэродинамическая труба, 25,12 МВт/м ² , N ₂ : 0,5 МПа, 13596 л/ч	600		2127	1	-0,9	[177]

Материал	Особенности получения							Параметры эксперимента				Абляционные свойства		Ист.
	Метод	Архитектура преформы	C _f , об.%	УВТК, об.%	SiC, об.%	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Среда/оборудование	Время, с	T _б , °C	T _с , °C	R _m , мг/с	R _l , мкм/с	
C _f /ZrC-SiC	PIP+RMI	3D плетеное углеродное волокно	45	~44	~11	2,94	5,3	Оксиацетилен, O ₂ : 1512 л/ч; C ₂ H ₂ : 1116 л/ч	30			13	22	[178]
C _f /SiC-HfC	PIP	3D преформа				3,19	13,2	Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа	20	3000		1,5	-4	[73]
C _f /HfC-SiC	PIP	3D 5d преформа	~45	11,8	22,5	2,48	12,8	Оксиацетилен	60	~3000		0,51 мг/см ² ·с	6	[84]
C _f /SiC-HfC	PIP	3D преформа	35	~9,4		3,18	13,2	Плазменная аэродинамическая труба, 4,5 МВт/м ² , 6,2 кПа, O ₂ /N ₂ : 21об.%/79об.%	600		2454	0,866	0,067	[179]
C _f /SiC-TaC	SI+PIP	Ткань из углеродного волокна на основе ПАН прекурсора	26,9	30,5	26,0	5,67	16,6	Оксиацетилен, 4,187 МВт/м ²	60	~3100	~2100	17	13	[180]
C _f /HfC-ZrC-SiC	RMI	2,5D цельный C/C		8,8 _{HfC} мол.%		3,04	5,4	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 1,96 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,696 л/с	120		~2500	1,50	-1,10	[46]
C _f /Ta ₄ HfC ₅ -SiC	PIP	3D ткань из углеродного волокна	~28					Плазменная горелка, 5 МВт/м ²	60	~2400		~6,18	~5,33	[181]
C _f /SiC-Ti ₃ SiC ₂	SI+LSI	Углеродная ткань простого переплетения	40			2,42	8	Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	20		<2400	6,3	24	[182]
C _f /(Ti _{0,2} Zr _{0,2} Hf _{0,2} Nb _{0,2} Ta _{0,2})C-SiC	PIP	3D ткань из углеродного волокна	28			2,4	13,32	Воздушно-плазменная горелка, 5 МВт/м ²	300		2430	2,6	2,89	[183]

SI – пропитка суспензией, VSI – инфильтрация парами кремния, LSI – инфильтрация жидким кремнием

композит является одним из потенциальных материалов для сверхвысокотемпературных применений. Частицы ZrC , однородно распределенные в матрице, восполняют потери ZrO_2 в центральной области абляции в течение всего испытания, что приводит к непрерывному самовосстановлению без обнажения композита [112].

Микроструктуру $C_f/SiC-ZrC$ композитов после абляции как в кислородно-ацетиленовом пламени (в течение 90 с при тепловом потоке $4,187 \text{ МВт/м}^2$), так и в плазме можно разделить на слои [172, 173]: 1) плавящийся стеклообразный слой ZrO_2-SiO_2 (включая плавящийся слой ZrO_2 , пористый слой и слой с высоким содержанием SiO_2); 2) переходный слой, например, слой с обеднением по SiC ; 3) слой без следов абляции (исходный композит). В начале огневого эксперимента скорость абляции контролируется окислением углеродных волокон, SiC и ZrC , а затем лимитируется сдуванием бинарного расплава ZrO_2-SiO_2 потоком газа и диффузией окислителей через него [173]. Испарение SiO_2 и генерация SiO также оказывают существенное влияние на скорость абляции.

На аблированной поверхности $C_f/SiC-ZrC$ композитов существуют три области: центральная, переходная и в окрестности края [174-177]. Ян и др. [175] показали, что удаление защитного слоя ZrO_2 из-за вымывания высокоскоростным потоком продуктов горения, окисление углеродного волокна и испарение SiO_2 из-за высокого давления его паров способствовали относительно высокой скорости уноса композита в центральной области при испытании кислородно-ацетиленовой горелкой при тепловом потоке $4,2 \text{ МВт/м}^2$ в течение 80 с. В переходной области эрозия была незначительной, основным механизмом абляции здесь было окисление. В краевой области абляция отсутствовала, а окисление было ограничено из-за образования стеклообразного защитного слоя на основе SiO_2 [175].

Некоторые исследователи изучали абляционные характеристики $C_f/SiC-HfC$ композитов в различных условиях и показали, что они характеризуются высокой термостойкостью [73, 84, 179, 184, 185]. Поведение $C_f/SiC-HfC$ композита при абляции было изучено в плазменной аэродинамической трубе [179, 184]. Результаты показали, что синергетический эффект между стабильной пористой сетью HfO_2 и устойчивой диффузией оксида кремния играет решающую роль в процессе абляции. Низкие скорости диффузии кислорода и оксида кремния через слой HfO_2-SiO_2 при тепловом потоке $3,5 \text{ МВт/м}^2$ привели к высокому сопротивлению абляции [179]. Оксид SiO_2 постепенно удалялся за счет диффузии Кнудсена при увеличении теплового потока до $4,5 \text{ МВт/м}^2$, а стабильная пористая сеть HfO_2 обеспечивала каналы для массопереноса [179]. При тепловом потоке $5,1 \text{ МВт/м}^2$ стабильная сеть разрушалась из-за большой доли образующихся газов и сдувания HfO_2 (рис. 1.7). Увеличение каталитичности поверхности при оголении HfO_2 из-за испарения SiO_2 привело к большему поступлению тепла из газового потока, в результате чего произошел резкий скачок температуры, что способствовало

интенсификации удаления SiO_2 [184]. HfO_2 легко сдувался, подвергая углеродное волокно прямому воздействию потока плазмы, а горение углеродного волокна и рекомбинация O и N на нем еще больше повышали температуру поверхности – свыше 2500°C [184].

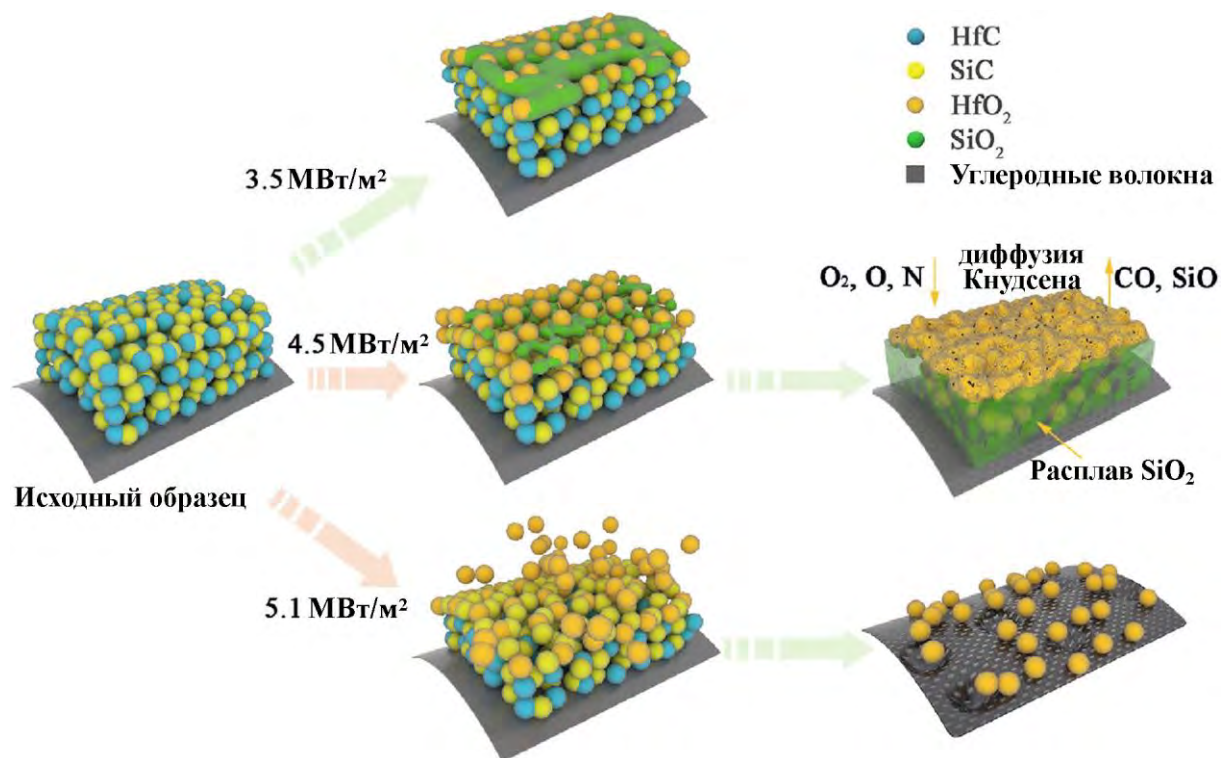


Рис. 1.7. Механизмы абляции C_f/SiC -HfC композита в различных условиях [179]

Добавление TaC в C_f/SiC композиты улучшило их стойкость к абляции в кислородно-ацетиленовой среде при температуре пламени 3000°C [180, 186], а гетерофазная матрица SiC-TaC повысила стабильность композитов при сверхвысоких температурах. Окисление TaC с образованием Ta_2O_5 по реакции (1.47) создавало барьер для дальнейшей эрозии [186]:



При высоких температурах ($> 1870^\circ\text{C}$) Ta_2O_5 находится в жидком состоянии, что обеспечивает герметизацию композита в результате заполнения промежутков, трещин и пор в матрице и препятствует диффузии реагентов из пламени, а низкая теплопроводность TaC и Ta_2O_5 ограничивает теплопередачу и снижает скорость абляции в результате образования термобарьерного слоя [186]. Тем не менее, избыток TaC снижает объемную долю углеродных волокон и повышает пористость, поэтому абляционные свойства снижаются с увеличением доли TaC [180].

Многофазные УВТК. Исследованию абляционной стойкости композитов на основе сложных карбидов посвящено немного работ [46, 181-183]. В процессе огневых испытаний на поверхности образовывались защитные оксидные слои, повышающие их абляционную стойкость. Так, Чен и др. [46] исследовали стойкость к абляции C_f/SiC -HfC-ZrC композитов с

различным содержанием HfC. Образцы с более высоким содержанием HfC обладали большей устойчивостью к механическому оголению, поэтому их стойкость к абляции была значительно выше благодаря наличию мелких зерен твердых растворов (Zr,Hf)C в матрице, которые способствовали образованию плотного оксидного слоя, состоящего из HfO₂, ZrO₂ и SiO₂ [46]. Кроме того, низкая теплопроводность композитов с высоким содержанием HfC способствовала аккумулярованию большого количества тепла на поверхности, что снижало внутреннюю температуру и потери SiO₂.

Боридные УККМ типа C_f/SiC-УВТК

Введение ZrB₂ значительно снизило абляцию C_f/SiC-ZrB₂ композитов [54, 187-189] в сравнении с C_f/SiC (табл. 1.7). Это объясняется тем, что гетерофазная матрица может выдерживать более высокие температуры благодаря тугоплавкости ZrB₂, имеет меньшую склонность к высокотемпературному разложению и обладает гораздо лучшими антиокислительными свойствами [54]. Ванг и др. [189] показали, что C_f/SiC-ZrB₂ композит характеризуется высоким сопротивлением абляции примерно до 2000 °С, а также имеет довольно низкую скорость абляции в диапазоне температур 2000-2800 °С в кислородно-ацетиленовом пламени в течение 20 с.

Для оценки поведения при длительной абляции Чжан и др. [190] подвергали C_f/SiC-ZrB₂ композиты воздействию кислородно-ацетиленового пламени в течение 100-500 с. После испытаний при 2465 °С в течение 100 с композиты были покрыты трехслойными оксидными пленками: 1) плотным слоем ZrO₂+SiO₂, 2) пористым слоем ZrO₂+SiO₂, 3) пористым слоем ZrO₂. Их образование объясняется следующим образом. Когда рабочая температура приближалась к 1300 °С или выше, стеклообразная фаза SiO₂, образовавшаяся в результате пассивного окисления частиц SiC (реакции (1.1) и (1.2)), накапливалась под действием капиллярных сил и газоплотный стеклообразный оксидный слой SiO₂ защищал композиты от абляции вплоть до 1850 °С [190]. При дальнейшем увеличении температуры происходило улетучивание SiO₂ (реакция (1.18)). Потери восполнялись переносом в поверхностный слой части внутренней фазы SiO₂ под действием капиллярных сил и высокого давления пара SiO (реакция (1.17)). Это обеспечивало формирование плотного слоя ZrO₂+SiO₂ на поверхности и пористого слоя под ним. После этого SiC подвергался активному окислению (реакции (1.3), (1.4)), образуя под оксидной пленкой пористый слой с обеднением по SiC [190]. При увеличении времени испытания до 500 с был получен плотный слой на основе ZrO₂ за счет накопления и спекания частиц, ниже располагался плотный слой SiO₂+ZrO₂ из-за торможения переноса SiO₂, а под ним – пористый слой на базе ZrO₂.

Табл. 1.7. Абляционные свойства боридных композитов типа C_f/SiC-УВТК

Материал	Особенности получения						Параметры эксперимента					Абляционные свойства		Ист.
	Метод	Архитектура преформы	C _f , об.%	УВТК, об.%	SiC, об.%	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Среда/оборудование	Время, с	T _f , °C	T _s , °C	R _m , мг/с	R _b , мкм/с	
C _f /SiC-ZrB ₂	SI+PIP	Ткань из углеродного волокна на основе ПАН прекурсора	18,9	24,6	33,2	2,59	23,3	Оксиацетилен, 4,187 МВт/м ²	8-10	~3100	~2300	~5	~11	[54]
C _f /SiC-ZrB ₂	PIP	3D прошитый иглой войлок	~35	14,96		2,56	15,2	Оксиацетилен, 4,18 МВт/м ² , O ₂ : 0,4 МПа; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа	20			~(-4)	~7,5	[187]
C _f /ZrB ₂ -SiC	SI+LTHP	2,5D иглопробивная преформа из углеродного волокна	29					Оксиацетилен, O ₂ : 0,6 м ³ /ч; C ₂ H ₂ : 0,6 м ³ /ч	1000		1800	0,0732 мг/см ² ·с	-0,17	[188]
C _f /ZrB ₂ -SiC	CVI+SP	T-300 тканая углеродная ткань	~40			2,1		Оксиацетилен, 4,2 МВт/м ²	20		~3000		~66	[189]
C _f /ZrB ₂ -SiC	SI+PIP	Нетканый материал T800, прошитый T700		34,6	30,6	3,09	9,5	Оксиацетилен, O ₂ : 1,2 м ³ /ч; C ₂ H ₂ : 1,2 м ³ /ч	100		2480	1,08 мг/см ² ·с	-1,67	[190]
C _f /ZrB ₂ -SiC	SI+PIP	2D ткань на основе углеродного волокна	~42,53	~30,64	~13,41	2,35	13,42	Воздушно-плазменная горелка, воздух: 0,5 м ³ /ч; N ₂ : 2,7 м ³ /ч	60		2400	0,843 мг/см ² ·с	1,17	[191]

LTHP – низкотемпературное горячее прессование, SP – суспензионная паста

Аналогичный механизм абляции наблюдался и для C_f/ZrB_2-SiC композитов в плазменном пламени. Композиты с высоким содержанием ZrB_2 (~ 30,64 %) и слоистой структурой, идентичной структуре, полученной в работе [190], показали превосходное поведение при длительной абляции в воздушной плазме при температурах до 2400 °C [191]. Даже после абляции в течение 300 с композит представлял собой относительно целостную структуру с ограниченной областью коррозионно-эрозионного износа потоком.

Карбидно-боридные УККМ типа $C_f/SiC-UBTK$

Теоретически, в отличие от бинарных матриц $SiC-ZrC$ и $SiC-ZrB_2$, матрица $SiC-ZrC-ZrB_2$ (табл. 1.8) должна генерировать защитный оксидный слой в более широком диапазоне температур, что может привести к улучшению стойкости к абляции [192-194]. Испытания $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$ композитов на абляцию, проведенные в воздушной плазме в течение 60 с, показали отрицательную скорость уноса композитов при 1800-2000 °C и положительную – свыше 2000 °C [192]. При отрицательной рецессии на поверхности первоначально образовывался плотный оксидный слой $ZrO_2-SiO_2-B_2O_3$, а SiC подвергался пассивному окислению из-за относительно низкой температуры испытаний. Оксидная пленка изолировала внутреннюю подложку от воздушной плазмы, заполняя поры и трещины, что препятствовало проникновению кислорода вглубь композита. Однако при увеличении рабочих температур свыше 2000 °C SiC подвергался активному окислению и истощался, оставляя пористый слой под оксидной пленкой. Тем временем фаза ZrO_2 начинала осаждаться из оксидного слоя, росла и постепенно агломерировалась под действием непрерывного испарения B_2O_3 и SiO_2 . По мере уменьшения количества жидкой боросиликатной фазы оксидная пленка теряла свою адгезию к композиту и отслаивалась под механическим воздействием воздушной плазмы при температуре 2400 °C.

Аналогичные результаты были получены для 3D композитов $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$, испытанных в плазменной аэродинамической трубе в течение 300 с [195]. Когда температура поверхности композита достигла 2100 °C, стеклообразный слой ZrO_2-SiO_2 , покрывающий поверхность, выступал в качестве эффективного барьера, препятствующего диффузии окислителей и тепловой энергии внутрь [195]. Слой $Zr-Si-O$ также обеспечивал защиту композитов с матрицей $SiC-ZrB_2-ZrC$ при испытании в кислородно-ацетиленовом пламени при температуре поверхности ~ 2100 °C в течение 20-60 с [88] и при температуре поверхности ~ 3000 °C в течение 20 с [193].

Было показано, что добавление TaC в $C_f/SiC-ZrB_2$ композит повышает устойчивость к абляции благодаря более высокой температуре плавления (~ 1870 °C) образующегося при окислении Ta_2O_5 (реакция (1.47)) в сравнении с SiO_2 (~ 1720 °C). При температурах ≥ 2000 °C

Табл. 1.8. Абляционные свойства карбидно-боридных композитов типа C_f/SiC-УВТК

Материал	Особенности получения					Параметры эксперимента						Абляционные свойства		Ист.
	Метод	Архитектура преформы	C _f , об.%	УВТК, об.%	SiC, об.%	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Среда/оборудование	Время, с	T _б , °C	T _с , °C	R _м , мг/с	R _l , мкм/с	
C _f /SiC-ZrB ₂ -Ta _x C _y	RHP+PIP	C _f ткань, T-300 сатин	39	16 _{ZrB2} 3 _{Ta}	21	2,82	21	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа; C ₂ H ₂ : 0,01 МПа	120		2000	3,05	0,39	[49]
C _f /ZrB ₂ -SiC-ZrC	RHP+PIP	C _f ткань	39	16 _{ZrB2} 2 _{Zr}	22	2,69	20	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа; C ₂ H ₂ : 0,01 МПа	60		~2100	2,8	5,3	[88]
C _f /SiC-ZrB ₂ -ZrC	CVI+PIP	2D войлок из углеродного волокна	30,6	~55,52	~13,88	~2,2		Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 0,3 м ³ /ч; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,22 м ³ /ч	1000			0,0335 мг/см ² ·с	1,3	[95]
C _f /SiC-ZrC-ZrB ₂	SG+RMI	3D иглопробивная преформа из углеродного волокна	28			2,47	7,4	Воздушная плазма, воздух: 3416 л/ч	60		2400	~0,285 мг/см ² ·с	~100	[192]
C _f /SiC-ZrB ₂ -ZrC	RMI+VPI	T-300 тканая углеродная ткань	~40			2,23	10	Оксиацетилен, O ₂ : 0,4 МПа, 0,42 л/с; C ₂ H ₂ : 0,095 МПа, 0,31 л/с	20				2	[193]
C _f /SiC-ZrC-ZrB ₂	SG+RMI	3D иглопробивная преформа из углеродного волокна	28			2,47	7,4	Плазменная аэродинамическая труба, 30 кВт	300		2100		-1	[195]
C _f /SiC-ZrB ₂ -TaC	CVI+SP	T300 тканая углеродная ткань	~40	2,4 _{TaC}		2,35	11,5	Оксиацетилен, ~4,2 МВт/м ²	20	3000			26	[196]

RHP – реактивное горячее прессование, SG – золь-гель технология, VPI – пропитка под давлением в вакууме

Ta_2O_5 пребывает в жидком состоянии и запечатывает трещины и поры [49, 196, 197], тогда как SiO_2 интенсивно испаряется. Также жидкая фаза Ta_2O_5 удерживает рыхлый ZrO_2 , образуя плотный слой вокруг волокон. Более того, пленка ZrO_2 - Ta_2O_5 остается стабильной даже после выдержки в течение 600 с [49]. Для дальнейшего повышения стойкости к абляции C_f/SiC - ZrB_2 - TaC композитов авторы [196] предлагают увеличить содержание TaC и улучшить равномерность его распределения в матрице.

1.5. Зависимость высокотемпературных свойств УККМ от структурных особенностей, определяемых методом изготовления

Функции матрицы заключаются в удержании волокон на месте, передаче на них нагрузки [198] и, конечно, в защите волокон от разрушительного воздействия аэрогазодинамического потока. Поэтому свойства матрицы очень важны для придания композитам уникальных характеристик. Основными внутренними факторами, обуславливающими абляционную стойкость композитов, являются фазовый состав и архитектура подложки, а также микроструктура образующегося в процессе абляции защитного оксидного слоя, которые в основном определяются способом получения или особенностями синтеза, в том числе модификацией различными добавками или приданием им особой структуры. Создание жаростойких покрытий на поверхности УККМ также является эффективным способом повышения их абляционной стойкости.

1.5.1. Влияние технологических факторов на микроструктуру и абляционные свойства УККМ

Хорошо известно, что технология производства УККМ оказывает огромное влияние на морфологию структуры и фазовый состав, определяя, в том числе, и их высокотемпературные свойства. Таким образом, композиты, полученные в разных технологических условиях, будут иметь различные структуру и абляционные свойства.

Влияние метода производства на поведение композитов при абляции

Наиболее распространенным подходом к созданию УККМ является введение в матрицу C_f/C или C_f/SiC композитов УВТК фаз, таких как ZrC , ZrB_2 , HfC , HfB_2 , TaC , TaB_2 , с применением методов PIP, CVI или RMI [23, 28, 29, 36, 37, 45, 47, 54, 58-60, 63-66, 78-80, 89, 99-106, 108, 112, 114, 120, 134, 150, 173-175, 196, 199]. Однако прямое сравнение стойкости к абляции композитов одинакового состава, полученных разными методами, ограничено лишь

несколькими исследованиями. Хе и др. [77] исследовали влияние химического осаждения парожидкофазным методом (chemical liquid-vapor deposition – CLVD) совместно с инфильтрацией и пиролизом прекурсоров (PIP) на плотность, микроструктуру и абляционные свойства $C_f/C-SiC-ZrC$ композитов. Результаты показали, что осаждение в процессе CLVD происходило преимущественно в нетканых слоях композитов, в то время как последующий цикл PIP уплотнял преимущественно волокнистые полотна. Таким образом, совместные процессы могли значительно улучшить плотность композитов и содержание УВТК [77]. Когда период осаждения составлял 8 ч, $C_f/C-SiC-ZrC$ композит имел низкую пористость, высокое содержание и равномерное распределение керамики, что обусловило его исключительную стойкость к абляции. После огневого эксперимента в течение 60 с при температуре поверхности около 2500 °C на $C_f/C-SiC-ZrC$ композите, полученном совместными процессами CLVD и PIP, образовалась сплошная и газоплотная оксидная пленка [77]. В то же время, $C_f/C-SiC-ZrC$ композиты, полученные по одной из технологий (CLVD или PIP), продемонстрировали низкую абляционную стойкость.

Чен и др. [79] сравнили микроструктуру и стойкость к абляции $C_f/SiC-ZrC$ композитов, изготовленных методом улучшенной реактивной инфильтрации расплава (RMI) и обычным PIP. Композит RMI- $C_f/SiC-ZrC$ имел низкую пористость (3,49 %) и высокую теплопроводность (21,3 Вт/(м·К) при комнатной температуре и 15,4 Вт/(м·К) при 1200 °C), что благоприятствовало своевременной передаче тепла и снижению температуры поверхности во время абляции [79]. Температура его поверхности была на 130-210 °C ниже, чем у композита PIP- $C_f/SiC-ZrC$ при тех же условиях огневого эксперимента, что ослабило термическое повреждение первого. Ограниченная теплопроводность композита PIP- $C_f/SiC-ZrC$ привела к резкому повышению температуры поверхности, поэтому SiO_2 быстро испарялся вместе с интенсивным выделением газов SiO и CO . В результате ZrO_2 оставался на поверхности и образовывал рыхлую малосвязную структуру, которая не могла обеспечить эффективную защиту [79]. Различие в микроструктуре этих двух композитов также повлияло на их поведение при окислении. Основная доля ZrC в композите RMI- $C_f/SiC-ZrC$ при окислении образовала непрерывный ZrO_2 , который частично растворялся в стеклообразном SiO_2 . Непрерывный ZrO_2 действовал как сетчатая структура, снижая механический унос и испарение SiO_2 при воздействии пламени [79]. Для сравнения, дискретное распределение ZrC в PIP- $C_f/SiC-ZrC$ при окислении дало малосвязную структуру ZrO_2 , которая обладала меньшим пиннинг-эффектом для стеклообразного SiO_2 , поэтому он легко уносился пламенем. В результате композит RMI- $C_f/SiC-ZrC$ продемонстрировал отличную стойкость к абляции по сравнению с PIP- $C_f/ZrC-SiC$. Линейная и массовая скорости абляции композита RMI- $C_f/SiC-ZrC$ снизились на 98,71 и 33,53 % при тепловом потоке 3,01 МВт/м², а при потоке 4,02 МВт/м² – на 98,07 и 39,02 % по

сравнению с композитом PIP-C_f/SiC-ZrC [79]. Во время абляции формировался непрерывный стеклообразный слой SiO₂-ZrO₂, который покрывал поверхность и препятствовал проникновению окислителей в композит RMI-C_f/SiC-ZrC.

Аналогичное сравнение было проведено и для C_f/SiC-HfC композитов. Поведение двух композитов, приготовленных по технологиям RMI и PIP, при абляции было исследовано в кислородно-ацетиленовом пламени с тепловым потоком 4,2 МВт/м² в течение 20 с [73]. На этот раз C_f/SiC-HfC композиты, приготовленные методом PIP, показали лучшую устойчивость к абляции, чем полученные методом RMI. Микроструктурные наблюдения показали островковое распределение HfC в композитах, приготовленных методом RMI, в результате чего HfO₂ не мог сформировать сплошной слой, эффективно защищающий подложку от абляции, а SiC непосредственно окислялся в процессе огневого воздействия [73]. В то же время, в композитах, полученных с помощью PIP, HfC распределялся равномерно, в результате чего SiC окислялся по механизму диффузии Кнудсена. Кнудсеновская диффузия окислителей через поры или каналы скелета HfO₂ замедляла процессы окисления, тем самым повышая абляционную стойкость композитов [73].

Влияние прекурсора УВТК на абляционное поведение композитов

Изготовление УККМ может включать различные стадии и технологии, что, в свою очередь, влияет на структуру получаемых материалов и их свойства, в том числе абляционные. Например, вязко-текучий Zr-содержащий полимер (прекурсор ZrC) может повысить эффективность спекания и сократить время изготовления [122] по сравнению с прекурсором в виде смеси или раствора [121, 175]. Боридная фаза УВТК обычно добавляется в виде пасты или суспензии, в то время как карбиды могут быть введены с помощью синтезированных элементоорганических прекурсоров [53, 64, 185, 196, 199]. В свою очередь, концентрация прекурсора является очень важным фактором в процессе PIP, которая оказывает большое влияние не только на содержание, но и на микроструктуру и распределение керамической фазы в композитах. Кси и др. [121] оценили влияние концентрации элементоорганического прекурсора на микроструктуру, механические и абляционные свойства композитов, модифицированных ZrC. С увеличением концентрации прекурсора (от 40 до 66,7 вес. %) содержание ZrC и плотность полученных композитов увеличивались, а абляционная стойкость улучшалась за счет ZrO₂, образующегося при окислении ZrC, который играл роль барьера на пути окисления [121].

Хотя доля частиц ZrC в матрице оказывает важное влияние на эффективность сопротивления абляции, их распределение также является ключевым фактором в обеспечении работоспособности композитов. Чжоу и др. [200] исследовали влияние количества полимерного

прекурсора на долю синтезируемой фазы ZrC (которая варьировалась от 25,1 до 67,8 вес. %) и ее распределение в матрице, а также на микроструктуру, физико-механические и абляционные свойства C_f/SiC-ZrC композитов. Было обнаружено, что увеличение доли УВТК в составе композитов оказывает сильное положительное влияние на их абляционную стойкость [200]. Кроме того, равномерное распределение ZrC в матрице улучшает их работоспособность в условиях взаимодействия с потоком окислительных газов.

Ли и др. [76] исследовали влияние скорости подачи прекурсора на морфологию структуры и стойкость к абляции C_f/C-ZrC-SiC композитов, полученных методом CLVD. Результаты показали, что при скоростях подачи 30 и 50 г/ч массовая доля ZrC уменьшалась от центра к краю, а SiC – увеличивалась, что указывает на градиентное распределение ZrC и SiC в образцах. Благодаря градиентной микроструктуре в центре абляции, в переходной зоне и на краю образовались пленки с разной морфологией – на основе расплавленного ZrO₂, на базе ZrO₂-SiO₂ и в виде слоя SiO₂ с нановолокнами SiO₂ соответственно. Эти пленки защищали поверхность от абляции при воздействии пламени и предотвращали проникновение окислителей к волокнам. Таким образом, композит, приготовленный при скорости подачи прекурсора 50 г/ч, показал самые низкие массовую и линейную скорости абляции, которые уменьшились на 76,36 и 80,69 % по сравнению с композитом, приготовленным при скорости подачи 70 г/ч. Это объясняли тем, что при увеличении скорости подачи прекурсора ухудшалось уплотнение матрицы. Поэтому полученный композит характеризовался высокой пористостью и низким содержанием керамики [76].

Влияние параметров технологического процесса на поведение композитов при абляции

Параметры технологических процессов получения композитов и их влияние на абляционные свойства также представляют интерес для многих ученых. В ряде работ были установлены зависимости морфологии микроструктуры и, как следствие, абляционной стойкости композитов от температуры процесса синтеза [74, 81, 87, 89], pH [86], количества стадий, например, циклов PIP [67, 83, 84, 185]. Так, Хе и др. [74] исследовали влияние различных температур осаждения методом CLVD (800-1100 °C) на плотность и абляционные свойства C_f/C-ZrC композитов в кислородно-ацетиленовом пламени с тепловым потоком 4,2 МВт/м² в течение 60 с. Результаты показали, что прирост массы, скорость уплотнения и плотность образцов увеличивались при повышении температуры осаждения от 800 до 900 °C, а затем снижались при дальнейшем росте температуры. При этом линейная и массовая скорости абляции композита, полученного при 900 °C, снизились на 62,52 и 70,77 % по сравнению с композитом, полученным при 1100 °C. Для C_f/C-ZrC, полученного при 900 °C, наблюдалось превосходное уплотнение в процессе CLVD благодаря надлежащей температуре осаждения.

Высокая доля керамики ZrC, равномерно распределенной в матрице, обеспечила в процессе высокотемпературного воздействия формирование компактного слоя ZrO₂, замедляющего массоперенос окислителей и улучшающего способность противостоять механическому уносу [74].

Ли и др. [81] показали, что на абляционные свойства C_f/C-SiC-ZrC композитов влияет температура процесса RMI, определяющая их микроструктуру. Линейная и массовая скорости абляции композитов уменьшались с увеличением температуры RMI от 2000 до 2300 °C. При 2300 °C плотная керамика SiC-ZrC синтезировалась как внутри композита, так и на его поверхности, а в процессе окисления в кислородно-ацетиленовом пламени на поверхности образовывался газоплотный оксидный слой, состоящий из SiO₂ и ZrO₂ [81].

Ли и др. [89] оценили абляционные свойства C_f/ZrC композитов в кислородно-ацетиленовом пламени с тепловым потоком 4,187 МВт/м² в течение 60 с в зависимости от температуры PIP (1500, 1550 и 1600 °C). С повышением температуры изготовления открытая пористость композитов увеличивалась, что обеспечивало больший перенос окислителей в их объем, ослабляя сопротивление абляции. Таким образом, авторы пришли к выводу, что оптимальной температурой приготовления является 1500 °C [89].

Ли и др. [86] исследовали зависимость абляционных свойств C_f/C-ZrC от различных значений pH раствора в процессе микроволновой гидротермальной обработки, являющейся частью процесса получения композитов (карботермическое восстановление гидротермального ZrO₂). Линейная скорость абляции C_f/C-ZrC, приготовленного при pH=13, снизилась на 54,2 и 49,2 % по сравнению с композитами, приготовленными при pH=4 и pH=7 соответственно. А скорость массовой абляции C_f/C-ZrC, приготовленного при pH=13, снизилась на 60,6 и 55,1 % по сравнению с композитами, приготовленными при pH=4 и pH=7 соответственно. Это объяснялось тем, что субмикронный размер частиц ZrC и их равномерное распределение в матрице улучшают устойчивость композитов к абляции [86].

Влияние особенностей синтеза на абляционное поведение композитов

Достаточно большое количество исследований посвящено изучению влияния на абляционные свойства УККМ различных особенностей синтеза, таких как дополнительная термообработка [71, 72, 80], создание градиентной структуры композитов [78, 201] и др. Например, дополнительная термообработка позволяет изменить размер частиц керамики, что дает возможность контролировать вязкость образующегося оксидного слоя. Цзя и др. [80] приготовили C_f/C-SiC-ZrC композиты с различным размером частиц ZrC (около 2 мкм, 1 мкм и 200 нм) методом PIP с дополнительной термообработкой при 1800 и 2100 °C или без нее соответственно. Сопротивление абляции при тепловом потоке $4,18 \pm 0,42$ МВт/м² показало, что

малый размер частиц ZrC (200 нм) обуславливал низкую вязкость оксидной пленки, что было неблагоприятно для борьбы с ее уносом. Для композитов с крупными частицами ZrC (2 мкм) расплав не мог закапсулировать большие промежутки между ними, что также приводило к неудовлетворительному сопротивлению абляции. Композиты с размером частиц ZrC около 1 мкм обладали хорошей абляционной стойкостью, линейная скорость абляции снизилась на 91,3 % по сравнению с композитами с размером частиц 200 нм. Такие композиты образовывали вязкие оксиды, содержащие частицы ZrO_2 , и герметизировали зазоры в структуре во время абляции [80].

При повышении температуры отжига с 1200 до 1800 °C было установлено [72], что скорости потери массы и линейного уноса $C_f/SiC-ZrC$ композитов снижаются из-за увеличения степени кристаллизации аморфной матрицы SiC. Чен и др. [71] также обнаружили улучшение стойкости к абляции после высокотемпературного отжига (диапазон температур 1200-2000 °C) C_f/ZrC композитов, полученных методом RMI, а скорости потери массы и линейного уноса уменьшались по мере повышения температуры. Отжиг способствует реакции между остаточным Zr и углеродом, поэтому увеличение содержания ZrC и уменьшение содержания α -Zr может улучшить термостойкость, а также сопротивление эрозии и абляции [71].

Хе и др. [201] использовали процесс CLVD для изготовления градиентных $C_f/C-SiC-ZrC$ композитов, которые характеризовались снижением доли SiC и увеличением доли ZrC от края к центру. Композиты с градиентным распределением фаз обладали низким КЛТР, ограничивающим образование и расширение дефектов, что замедляло диффузию кислорода в объем. Также композиты имели высокую теплопроводность, что уменьшало накопление тепла на поверхности и ослабляло термическую эрозию. По сравнению с композитами с равномерным распределением фаз линейная и массовая скорости абляции градиентных композитов снизились на 60,9 и 66,7 % при тепловом потоке 2,38 МВт/м² и на 55,9 и 67,2 % – при 4,18 МВт/м² [201].

1.5.2. Влияние модификаций на микроструктуру и абляционные свойства УККМ

Добавки и их влияние на абляционное поведение композитов

Для получения УККМ используют различные прекурсоры, в том числе на основе металлов, которые выполняют определенные функции при синтезе матриц [113, 117, 125, 178, 202-204]. Например, добавление Ti может облегчить пропитку, а образующийся *in situ* TiC способствует повышению стойкости к абляции [125, 155, 202]. Медь, как металл с относительно низкой температурой плавления (1083 °C), способна снизить температуру инфильтрации при добавлении в реакционный состав [120, 202]. Влияние Cu на абляционные свойства C_f/ZrC композитов исследовано в [113] с помощью испытаний в кислородно-ацетиленовом пламени.

Полученные композиты показали лучшую абляционную стойкость, чем C_f/ZrC , приготовленные на основе чистого Zr [64] или сплава Zr-Si [178], благодаря эффектам «теплоотвода» и «самораспространения» Si, способствующим отводу большого количества тепла и, как следствие, снижению температуры поверхности и замедлению абляции [87, 111, 120, 202].

Сю и др. [203] предложили применять каталитическую инфильтрацию расплавленной солью. Процесс подразумевает использование соли для образования расплавленных ионов, а затем растворение компонентов инфильтрации (Zr, Si и т.д.), диффузию и реакционное взаимодействие в ионном расплаве для эффективного уменьшения остаточной фазы с низкой температурой плавления и улучшения однородности инфильтрации [203, 205]. Было обнаружено, что ионная соль $CaCl_2$ эффективно улучшает текучесть расплава, повышает плотность $C_f/SiC-ZrC$ композитов и уменьшает образование дефектов, таких как поры и трещины, во время абляции [203].

Известны также добавки, изменяющие фазовый состав и придающие композитам необходимые свойства. Добавление в УВТК редкоземельных оксидов (La_2O_3 , Y_2O_3 , Lu_2O_3) может привести к повышению их стойкости к окислению за счет образования жаростойких фаз $RE_2Me_2O_7$ со структурой пироклора (где RE – редкоземельный элемент, а Me – Zr или Hf) с температурой плавления выше 2200 °C [206-208]. Их присутствие в сформированной *in situ* оксидной пленке увеличивает несмешиваемость и вязкость стеклообразных фаз, что приводит к снижению скорости диффузии реагентов через пленку [206, 207].

В работе [48] было обнаружено, что LaB_6 играет положительную роль в обеспечении устойчивости УККМ к абляции, поскольку модифицирование оказывает влияние на фазовый состав, структуру подложки и защитный оксидный слой. Добавление LaB_6 : 1) обеспечивало эффект реакционного спекания, формируя компактную структуру матрицы, что обуславливало получение композитов с высокой плотностью; 2) приводило к улучшению абляционных свойств, что связано с реакциями между La_2O_3 и другими оксидами. Дополнительное легирование композитов TaC и SiC привело к формированию компактного многофазного слоя $SiO_2-La_2Si_2O_7-Ta_2O_5-LaTaO_4-La_2Hf_2O_7-La_2O_3-HfO_2$ после абляции в течение 120 с в плазменном пламени. Этот слой был однородным, прочным и эффективно защищал композит от дальнейшей деградации. Минимальные скорости абляции $C_f/C-LaB_6-HfC-TaC-SiC$ композита были обусловлены включением в работу всех керамических фаз. Массовая и линейная скорости абляции снизились на 66,5 и 74,5 % по сравнению с $C_f/C-LaB_6-HfC$ композитами [48].

Влияние структурных модификаций на поведение композитов при абляции

Причиной улучшения абляционных свойств в основном считается образование оксидных пленок в процессе высокотемпературной эксплуатации. Однако, поскольку формирующиеся

защитные пленки и подложки являются разнородными материалами, пленки в процессе абляции склонны к растрескиванию или отслаиванию из-за несоответствия КЛТР и сильного эффекта уноса скоростными потоками [93]. Поэтому для продления срока службы в экстремальных условиях необходимо улучшать межфазное сцепление и вязкость разрушения композитов. Синь и др. [93] обнаружили, что сетчатые структуры из SiC уменьшают отслоение оксидной пленки в процессе абляции в пламени плазмы в течение 240 с, улучшают вязкость и сопротивление тепловому удару и повышают способность пленки к сцеплению благодаря эффекту пиннинга. Особая сетчатая структура C_f/C -SiC-ZrB₂-ZrC композитов явилась основной причиной их хорошей стойкости к абляции благодаря: 1) улучшению стабильности и качества защитной пленки; 2) формированию каналов теплопередачи, что повысило теплопроводность композитов; 3) улучшению способности защитной пленки к сцеплению за счет эффекта закрепления, создаваемого сетчатой структурой, действующей как корни деревьев [76].

Авторы [91, 94] предложили создать C_f/C -SiC-ZrC композиты, упрочненные нановолокнами со структурой в виде ядер из SiC в оболочках из пироуглерода, для улучшения их механических свойств за счет усиления связи с матрицей. Добавление нановолокон привело к повышению способности предотвращать механическое отслаивание и унос во время абляции в кислородно-ацетиленовом пламени в течение 90 с. При температуре испытаний 2300 °C скорости массового и линейного уноса снизились на 66,18 и 57,55 % по сравнению с неармированными композитами, а при 3000 °C – на 56,46 и 57,48 % соответственно [91].

Другой подход к уменьшению механического уноса SiO₂ и улучшению способности сцепления защитной оксидной пленки, образующейся на поверхности композитов, заключается в добавлении стержней типа «Z-штифтов», которые выступают в качестве компенсаторов оксида с высокой температурой кипения [92, 96-98]. Регулярное распределение Z-образных стержней позволяет реализовать сетчатость оксидной пленки и снизить риск сколов, а столбчатая структура также способствует внутренней абсорбции жидких оксидов [92]. Окисление ванадиевых Z-образных стержней и удаление V₂O₃ усилило эффект самовосстановления SiO₂ во время 180-секундного испытания на абляцию в кислородно-ацетиленовом пламени при 2560 °C, что позволило заделать трещины и поры на поверхности C_f/C -SiC-ZrC композитов [96]. А когда оксиды вытекали из каждого Z-образного штифта в противоположном направлении и сходились, возникал эффект сопротивления течению. Таким образом, формировалась плотная оксидная пленка из V₂O₃ (мягкая фаза) и спеченных зерен ZrO₂ (твердая фаза), выступающая в качестве термического и кислородного барьера для предотвращения дальнейшей термохимической абляции [96].

Стержни из Si типа «Z-штифтов» успешно отводили тепло для снижения температуры поверхности C_f/C -SiC-ZrC композита в процессе абляции при температуре выше 2500 °C в

течение 300 с [97]. Фактическая температура на поверхности армированного Si стержнями композита была примерно на 357 °С ниже, чем у неармированного композита, что позволило большому количеству SiO₂ остаться в центре абляции [97]. Таким образом, на поверхности композита образовался плотный слой с высоким содержанием SiO₂ в результате совместного действия диссипативной термозащиты, компенсационных оксидов и охлаждения путем излучения (рис. 1.8). Линейная и массовая скорости абляции армированного композита были на 112,72 и 59,53 % ниже, чем у образца без «Z-штифтов» из Si [97].

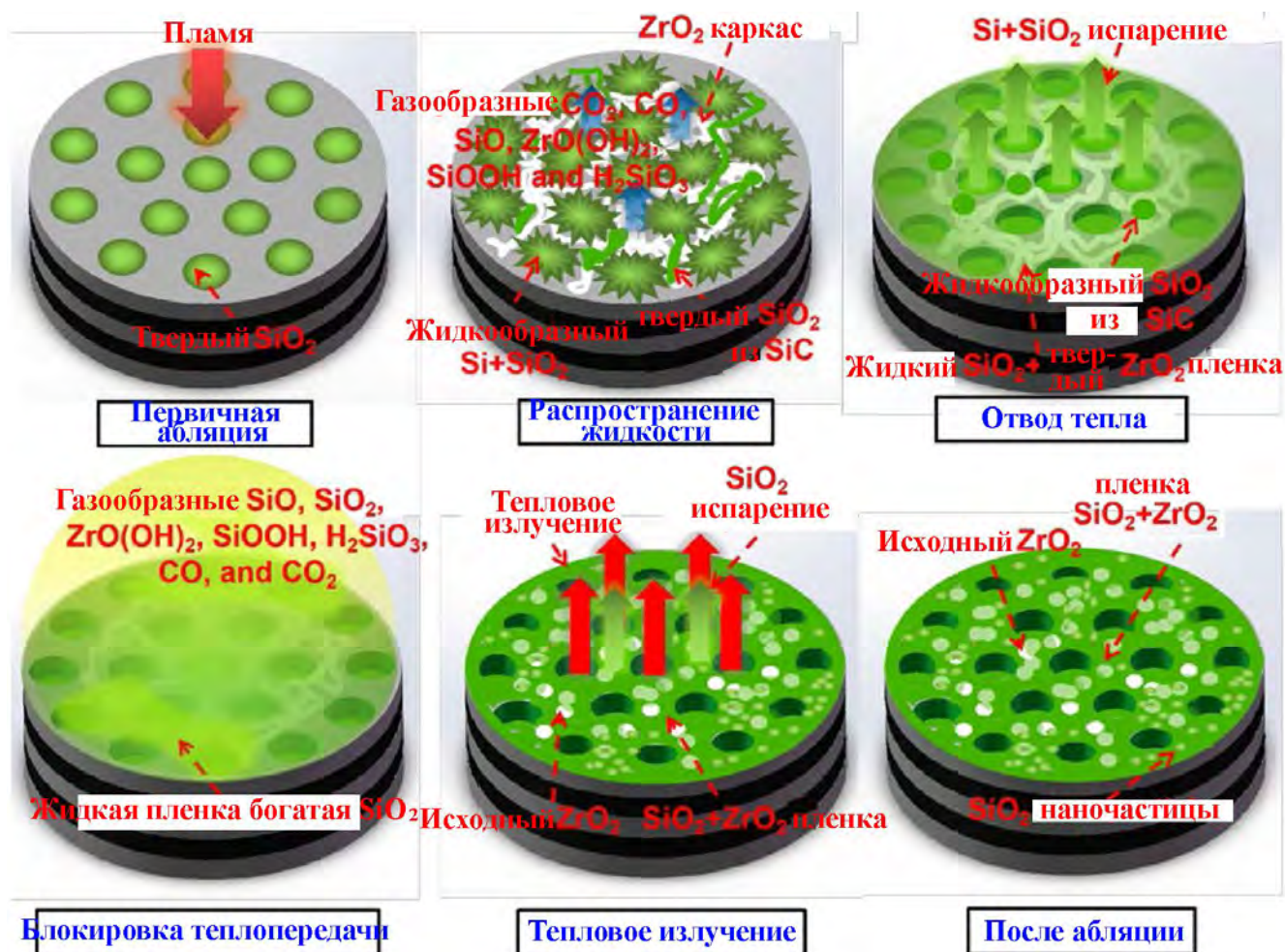


Рис. 1.8. Принципиальная схема механизма диссипативной термозащиты C_f/C-SiC-ZrC композитов, армированных Si-стержнями типа «Z-штифтов» [97]

Композиты C_f/C-SiC-ZrC с многофазными керамическими стержнями Zr-Si-B-C типа «Z-штифтов» обеспечивали стойкость к абляции в широкой области температур (от низких до сверхвысоких) благодаря преимущественному окислению стержней в процессе абляции, а также образованию расплавов B₂O₃, SiO₂, боросиликатного стекла, ZrSiO₄ и оксидной пленки на основе ZrO₂ [92]. Эти продукты окисления использовались в качестве компенсационных расплавов для заделывания трещин и пор на поверхности матрицы в различных температурных диапазонах и эффективно препятствовали распространению тепла извне в композит.

1.5.3. Влияние жаростойких защитных покрытий на абляционные свойства УККМ

Создание жаростойких покрытий является эффективным способом защиты УККМ от абляции. Перспективными материалами для использования в качестве компонентов покрытий являются УВТК на основе боридов, карбидов и нитридов переходных металлов IV группы (ZrB_2 , HfB_2 , ZrC , HfC , ZrN , HfN ,) с добавками SiC и/или силицидов ($MoSi_2$, $TaSi_2$, $HfSi_2$, $ZrSi_2$, $TiSi_2$ и др.). При их окислении формируются защитные пленки, состоящие из боросиликатной стеклофазы и тугоплавких оксидов (ZrO_2 , HfO_2), обладающих низким давлением пара. Этой теме посвящено несколько обзорных статей [36, 37, 100-104, 209, 210]. Для создания надежных теплозащитных систем с высокими характеристиками стойкости к абляции необходимо объединять концепцию объемной модификации композитов тугоплавкими УВТК с последующим (или одновременным) нанесением покрытий на внешнюю поверхность. Несмотря на то, что создание жаростойких покрытий на композитах является сложной задачей главным образом из-за разницы в значениях КЛТР и проблем адгезионного взаимодействия, это перспективное направление исследований, о чем свидетельствует растущее число работ [34, 35, 37, 62, 156, 211-214]. Рассмотрение особенностей получения, структуры и абляционной стойкости композитов с покрытиями является темой отдельного литературного обзора, поскольку предполагает обсуждение широкого спектра вопросов.

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

Проведен обзор и критический анализ последних достижений в области обеспечения стойкости к абляции УККМ, являющихся наиболее перспективными для высокотемпературных применений в ЖРД, несущих конструкциях и теплозащитных системах планеров возвращаемых космических аппаратов. Основное внимание уделено рассмотрению поведения композитов C_f /УВТК, C_f /C-УВТК, C_f /SiC-УВТК, C_f /C-SiC-УВТК в условиях термохимического взаимодействия со скоростными потоками окислительных газов. Показано, что работоспособность композитов обеспечивается формированием и эволюцией пассивирующих гетерогенных оксидных пленок, представленных главным образом тугоплавкой фазой MeO_2 и стеклофазой, модифицированной катионами Me^{4+} ($Me - Zr$ и/или Hf). Защитные оксидные слои замедляют массоперенос реагентов (за счет высокой газоплотности, обусловленной наличием фаз в вязко-текучем состоянии) и противостоят механическому уносу (за счет каркасности структуры, обеспеченной частичным спеканием зерен тугоплавких фаз). Выполнены систематизация и обобщение экспериментальных данных для композитов различных составов,

включая рассмотрение режимов огневого воздействия, реализованные температуры и полученные характеристики скоростей линейной и массовой абляции.

Отмечено, что в последние годы акцент исследователей смещается в сторону поиска путей увеличения жаростойкости и особенно абляционной стойкости УККМ [36, 37, 99-106, 215]. В связи с этим ведутся обширные исследования по определению влияния УВТК и легирующих добавок различной природы на формирование *in situ* и эволюцию структуры оксидных пленок в условиях протекания высокотемпературной газовой коррозии, эрозии и абляции композитов. Следует отметить повышенный интерес к оксидным системам на основе многокомпонентных твердых растворов [36, 37]. Они характеризуются высокой термодинамической стабильностью, что объясняется ростом энтропии смешения и энтропийного фактора при образовании структуры твердого раствора. Грамотное управление химическим составом формируемых оксидных слоев открывает широкие возможности регулирования эксплуатационными (жаростойкость, стойкость к абляции) и функциональными (излучательная способность, каталитичность) свойствами УККМ в скоростных потоках окислительных газов.

Показано, что перспективным направлением совершенствования разработок является введение в состав УККМ с УВТК матрицами дополнительных компонентов, обеспечивающих при эксплуатации формирование растворов со структурой типа $(Me^{4+})_{1-x}Ti_xO_2$, $(Me^{4+})_{1-y}(Me^{5+})_yO_{2+0,5y}$ [46-49, 125, 181, 183, 196, 197, 202, 215] и/или комплексных соединений типа $(Me^{4+})_6(Me^{5+})_2O_{17}$ и $(Me^{4+})TiO_4$ [130, 138, 210] и т.п., где Me^{4+} – Zr или Hf, Me^{5+} – Nb или Ta. Их образование в составе оксидных пленок приведет к увеличению доли вязко-текучей субстанции, а, следовательно, к снижению пористости и увеличению газоплотности защитных слоев. Процессы плавления и уноса части массы с поверхности будут способствовать отводу части тепла из реакционной зоны, что снизит общую тепловую нагрузку на композиты.

К сожалению, доля отечественных исследований в общем (мировом) объеме разработок УККМ с УВТК компонентами матриц крайне низка. В настоящее время значимые работы по созданию таких УККМ в России, по нашим оценкам, проводятся лишь в МИСИС [38, 40], ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск) [41, 42], МАИ [215-217], а также на отраслевых предприятиях аэрокосмического сектора – АО «Композит» (г. Королев) [28, 38, 39], АО «УНИИКМ» (г. Пермь) [43, 44] и АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково) [217].

Таким образом, на основании результатов выполненного критического анализа литературы была поставлена **цель настоящего исследования**: разработка углерод-керамических композиционных материалов в системе $C_f/C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C-(SiC)$ и технологии изготовления изделий из них для эксплуатации в скоростных

высокоэнтальпийных потоках кислородсодержащих газов при рабочих температурах на поверхности 2100-2300 °С и выше.

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

1. Разработка и апробация нового методологического подхода к созданию УККМ с УВТК компонентами матриц, реализующего их изготовление в рамках техпроцесса получения изделий из УУКМ.

2. Исследование реакционного взаимодействия в системах Hf-Nb-B₄C, Hf-Nb-B₄C-C и Hf-Nb-B₄C-C-TiC-TiB₂ в обеспечение разработки технологии формирования *in situ* УВТК компонентов матриц УККМ.

3. Разработка и апробация технологии изготовления опытных образцов УККМ с комбинированными матрицами на основе системы C-HfC-HfB₂-TiC-TiB₂-NbC-NbB₂-B₄C-(SiC).

4. Исследование стойкости к абляции созданных образцов УККМ при взаимодействии со скоростными высокоэнтальпийными потоками кислородсодержащих газов с реализацией температур на поверхности 2100-2300 °С и выше.

5. Установление механизмов абляционной стойкости УККМ.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные компоненты и материалы

Исходными компонентами для приготовления реакционных смесей являлись порошки:

- гафний Hf марки ГФМ-1 чистотой 99,9 % и дисперсностью 1-3 мкм по ТУ 48-4-176-85;
- ниобий Nb марки НБ-1 чистотой 99,8 % и дисперсностью 40-63 мкм по ГОСТ 26252-84;
- карбид бора B₄C чистотой 99,6 % и дисперсностью 63-80 мкм по ТУ 6-09-668-76;
- карбид титана TiC чистотой 98,5 % и дисперсностью 14-20 мкм по ТУ 6-09-492-75;
- диборид титана TiB₂ чистотой 98,5 % и дисперсностью 7-14 мкм по ТУ 6-09-03-7-75.

В качестве компонентов связующих при изготовлении компактов и УККМ использовали:

- фенолформальдегидная смола (ФФС) новолачного типа марки СФ-0112А (идитол) по ГОСТ 18694-2017;
- ФФС новолачного типа марки СФ-010 по ГОСТ 18694-2017;
- термостабилизированный полидиметилфенилсилазан (ТДМФСН) – сополимер, полученный гетеросокоонденсацией олигоэпоксида (эпоксидно-диановая смола марки ЭД-20 по ГОСТ 10587-84) с полидиметилфенилсилазаном (кремнийорганическая смола 143-115 марки А по ТУ 6-02-517-75) при мольном соотношении исходных полимеров 0,31 [218];
- поливиниловый спирт (ПВС) марки 16/1 по ГОСТ 10779-78;
- спирт этиловый по ГОСТ 5962-2013;
- уротропин технический (гексаметилентетрамин) по ГОСТ 1381-73;
- толуол по ГОСТ 5789-78.

В качестве углеродного армирующего компонента при изготовлении УККМ использовали углеродную ткань УРАЛ Т-22Р по ГОСТ 28005-88 с саржевым плетением волокон на основе гидратцеллюлозного (вискозного) прекурсора (табл. 2.1). Производитель – ОАО «СветлогорскХимволокно», входящее в состав концерна «Белнефтехим» (г. Светлогорск, Гомельская обл., Республика Беларусь).

При проведении сравнительных исследований окислительной стойкости пиролизных остатков связующих (ТДМФСН, ФФС) и углеродного волокна (раздел 3.3) использовали углеродную ткань УТ-3К-саржа2/2-200-100 артикул УТ03003 по ТУ 23.99.14-032-75969440-2017 с саржевым плетением волокон марки UMT42S-3K-EP по СТО 30371716-004-2017 на основе ПАН прекурсора (табл. 2.1). Производитель – ООО «Аргон» (г. Балаково, Саратовская обл.).

Табл. 2.1. Характеристики углеродных тканей различных марок

Свойства \ Марка	УРАЛ Т-22Р	УТ-3К-саржа2/2-200-100
Переплетение	саржа 2/2	саржа 2/2
Число нитей на 10 см:		
- по основе;	168-208	53 ± 3
- по утку	128-160	53 ± 3
Ширина, мм	500 ± 40	1000 ± 10
Поверхностная плотность, г/м ²	335 ± 30	200 ± 10
Разрушающее напряжение при растяжении, не менее, МПа		
- по основе;	981 Н (на ширине 50 мм)	588
- по утку	343 Н (на ширине 50 мм)	588
Толщина монослоя, мм	$0,4 \pm 0,05$	$0,16 \pm 0,02$

Исходными компонентами для приготовления порошковой смеси для получения жаростойкого покрытия являлись порошки:

- дисилицид циркония $ZrSi_2$ чистотой 98,5 % и дисперсностью 30-45 мкм по ТУ 6-09-03-15-75;
- дисилицид молибдена $MoSi_2$ чистотой 98,5 % и дисперсностью 18-22 мкм по ТУ 6-09-03-395-74;
- диборид циркония ZrB_2 чистотой 98,5 % и дисперсностью 8-10 мкм по ТУ 6-09-03-46-75;
- кремний Si электронного качества, полученный размолом монокристаллов марки КЭФ-4.5, дисперсностью 45-63 мкм.

При приготовлении связующего для шликерных суспензий использовали: коллоксилин марки ВВ (высокой вязкости) ГОСТ Р 50461-92, 10 г; амилацетат $CH_3COOC_5H_{11}$ ТУ 6-09-1239-76, 300 мл; диэтилоксалат $H_5C_2OOCOOC_2H_5$ ТУ 6-09-3264-78, 100 мл.

Сжатые газы, используемые при проведении синхронных термических измерений, процессов карбонизации / пиролиза, высокотемпературной термической обработки и пироуплотнения:

- гелий сверхвысокой чистоты (марка 7,0) с объемной долей целевого газа не менее 99,99999 % по ТУ 0271-001-45905715-2016 (НИИ КМ);
- аргон высокой чистоты (марка 4,8) с объемной долей целевого газа не менее 99,998 % по ТУ 20.11.11-006-45905715-2017 (НИИ КМ), ТУ 6-21-12-94;
- азот технический (1 сорт) с объемной долей целевого газа не менее 99,6 % по ГОСТ 9293-74;
- метан чистый с объемной долей целевого газа не менее 99,9 % по ТУ 51-841-87;
- воздух (класс 5) по ГОСТ 17433-80.

2.2. Методики изготовления экспериментальных образцов

2.2.1. Изготовление компактов в системах Hf-Nb-B₄C и Hf-Nb-B₄C-C

Порошки Hf, Nb и B₄C, взятые в соотношении, указанном в табл. 3.1, смешивали в планетарной мельнице Активатор-2S (ООО «Завод химического машиностроения», Россия) в течение 10 мин в среде аргона при скорости вращения барабана 700 об/мин и соотношении масс смеси и размольных тел 1/15. Готовую смесь сушили в вакуумном сушильном шкафу VAC-52 (Stegler, Китай) при температуре 105 °С и давлении 500 Па в течение 8 ч.

Изготавливали компакты 2-ух типов. Для компактов первого типа осуществляли пластификацию порошка реакционной смеси посредством введения 2%-ного раствора ПВС в воде. После сушки на воздухе при температуре 95 °С в течение 8 ч порошок трехкратно пропускали через сито с размером ячейки 63 мкм. Для компактов второго типа порошок реакционной смеси смешивали с пресс-порошком на основе ФФС СФ-0112А, доля связующего составила 12 вес. %. Полученные смеси поочередно засыпали в металлическую пресс-форму и компактировали в таблетки диаметром 30 мм методом прессования при давлении 8 МПа и температурах 20 и 150 °С – для смесей с ПВС и ФФС соответственно. Далее компакты подвергали высокотемпературной термической обработке (ВТО) с целью пиролиза органических связей, реакционного взаимодействия и спекания в системах Hf-Nb-B₄C и Hf-Nb-B₄C-C, где элементарный углерод является продуктом пиролиза ФФС. ВТО выполняли в вакуумной электропечи шахтного типа СШВЭ-1.2.5/25 И2 (ООО «ОЗ ВНИИЭТО», Россия) при температуре 1750 °С и давлении разрежения аргона ~ 100 Па. Время выдержки на изотерме составляло 30 и 60 мин.

2.2.2. Изготовление образцов жаростойкого УККМ на основе ТДМФСН

Порошки Hf, Nb, B₄C, TiC и TiB₂, взятые в соотношении, указанном в табл. 3.3 (состав I), смешивали в планетарной мельнице Активатор-2S (ООО «Завод химического машиностроения», Россия) в течение 10 мин в среде аргона при скорости вращения барабана 700 об/мин и соотношении масс смеси и размольных тел 1/15. Готовую смесь сушили в вакуумном сушильном шкафу VAC-52 (Stegler, Китай) при температуре 105 °С и давлении 500 Па в течение 8 ч.

В качестве армирующего компонента использовали ткань марки УРАЛ Т-22Р. В качестве связующего применяли ТДМФСН.

Порошок реакционной смеси совмещали с 80 % раствором ТДМФСН в толуоле в мешалке планетарного типа в течение 6 ч. Далее получали препреги, состоящие из 12-ти слоев углеродной ткани, с межслоевым включением порошка реакционной смеси. Опытные образцы жаростойкого УККМ (состав I, ТДМФСН) изготавливали в соответствии со следующими стадиями технологического передела:

- формование заготовок и отверждение смолы на воздухе при температуре 220 °С, удельном давлении и времени прессования 60 МПа и 45 мин соответственно;
- пиролиз связующего в среде азота при температуре 900 °С и атмосферном давлении;
- ВТО при температуре 1750 °С и давлении разрежения аргона ~ 100 Па, время выдержки на изотерме – 30 мин;
- пироуплотнение в среде метана при температуре 950-1000 °С и давлении 4-5 кПа до относительного прироста массы в 11-12 %.

В соответствии с данной методикой изготовлена опытная партия плоских образцов УККМ (состав I, ТДМФСН) размером 150×95×8 мм в количестве 5 шт.

2.2.3. Изготовление образцов жаростойких УККМ на основе ФФС

Порошки Hf, Nb, B₄C, TiC и TiB₂, взятые в соотношении, указанном в табл. 3.3 (состав I) или в табл. 4.2 (состав II), смешивали в планетарной мельнице Активатор-2S (ООО «Завод химического машиностроения», Россия) в течение 10 мин в среде аргона при скорости вращения барабана 700 об/мин и соотношении масс смеси и размольных тел 1/15. Готовые смеси сушили в вакуумном сушильном шкафу VAC-52 (Stegler, Китай) при температуре 105 °С и давлении 500 Па в течение 8 ч.

В качестве армирующего компонента использовали ткань марки УРАЛ Т-22Р. В качестве связующего применяли ФФС новолачного типа марки СФ-010, для отверждения которой использовали уротропин.

Порошки реакционных смесей совмещали с 50 % раствором ФФС в этиловом спирте в мешалке планетарного типа в течение 6 ч. Далее получали препреги, состоящие из 4-ех или 7-ми слоев углеродной ткани, с межслоевым включением порошков реакционных смесей. Полимеризацию связующего осуществляли в прессе под давлением 4 МПа при температуре 160 °С в течении 4-х ч. Опытные образцы жаростойких УККМ (составы I и II) изготавливали из полученных наполненных углепластиковых заготовок в соответствии с технологией производства изделий из УУКМ, применяемой в АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково). Данная технология предусматривает карбонизацию углепластиковых заготовок в инертной среде при 850 °С, ВТО в вакууме при 1800 °С и насыщение пиролитическим углеродом [217].

В соответствии с данной методикой изготовлены опытные партии плоских образцов УККМ (состав I, ФФС) в виде 3-х плит размером 300×250×3 мм и 2-х плит размером 100×100×6 мм, а также УККМ (состав II, ФФС) в виде 4-х плит размером 200×100×5,2 мм.

2.2.4. Формирование жаростойкого покрытия на образцах УККМ

Порошки $ZrSi_2$, $MoSi_2$ и ZrB_2 , взятые в соотношении, указанном в табл. 4.5, смешивали и совместно измельчали до дисперсности 8-10 мкм в среде изопропилового спирта (ГОСТ 9805-84) 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.

Покрытие формировали методом обжигового наплавления слоев из кремния Si и полученной порошковой смеси. Готовили два шликера: первый – смешением порошка Si с раствором коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате в соотношении 1:2, второй – смешением порошковой композиции в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 с тем же связующим в соотношении 1:1.5. В качестве подложки использовали образцы в виде дисков диаметром 30 мм и толщиной 5,2 мм из УККМ (состав II, ФФС). Шликеры наносили на образцы кистью в следующей очередности: первый слой из шликера на основе Si, а последующие три слоя – из шликера на основе композиции $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 . Каждый слой сушили на воздухе при температуре 80 °C в течение 20 мин. ВТО проводили до 1750 °C в вакуумной электропечи шахтного типа СШВЭ-1.2.5/25 И2 (ООО «ОЗ ВНИИЭТО», Россия) при давлении разрежения аргона ~ 150-200 Па.

В соответствии с данной методикой сформировано покрытие на 4-х образцах из УККМ (состав II, ФФС) в виде дисков диаметром 30 мм и толщиной 5,2 мм.

2.3. Методики физико-механических испытаний

2.3.1. Определение открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей

Определение открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей проводили методом гидростатического взвешивания согласно ISO 12985-2:2000. Взвешивание осуществляли на аналитических весах GR-202 (AND, Япония) и лабораторных весах WA-21 (Zakłady Mechaniki Precyzyjnej, Польша) с точностью 10^{-4} г.

2.3.2. Испытания на трехточечный поперечный изгиб

Испытания выполняли на основании ASTM C1341 на универсальной электромеханической разрывной машине Instron 5969 (США) с программным обеспечением Bluehill® Universal. Для определения абсолютных прогибов использовали дефлектометр с контактным экстензометром с базой 50 мм. Образцы в нормальных условиях подвергали поперечному изгибу по трехточечной схеме с постоянной скоростью нагружения 0,5 мм/мин. Испытания проводили до разрушения образцов. Строили диаграммы деформирования в координатах напряжение-деформация, по которым определяли предел прочности и модуль упругости при поперечном изгибе.

2.4. Методики физико-химических исследований

2.4.1. Рентгеноструктурный фазовый анализ

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) компактов в системах Hf-Nb-B₄C и Hf-Nb-B₄C-C проводили с применением монохроматического Cu-K α излучения на дифрактометре ДРОН-4 (АО «ИЦ «Буревестник», Россия). Съемку рентгенограмм осуществляли с поверхности компактов по схеме Брэгга-Брентано в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20-110^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ при времени экспозиции 3 с на каждую точку. Для обработки полученных спектров использовали пакет программ [219], включающий упрощенный (без вариации координат атомов) метод Ритвельда [220], позволяющий определять объемные доли фаз и их периоды решетки с точностью 5-10 % и $(1,0-1,5) \cdot 10^{-4}$ нм соответственно. Идентификацию пиков проводили с применением картотеки ICDD (International Centre for Diffraction Data, США).

РФА образцов УККМ в исходном состоянии и после газодинамических испытаний выполняли на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с детектором Пельтье и медным анодом Cu K α . Съемку рентгенограмм вели по схеме Брэгга-Брентано с шагом $0,02^\circ$ при радиусе гониометра 520 мм со скоростью $0,5^\circ/\text{мин}$ в интервале углов $15-90$ градусов 2θ . Для выполнения качественного 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 Ритвельда с применением программы Siroquant V3 (Sietronics Pty Ltd, Австралия).

2.4.2. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия

Микроструктурные исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO-40 (Carl Zeiss, Германия), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-Max 50 (Oxford Instruments, Великобритания). Съемку проводили во вторичных (SE) и отраженных (QBSE) электронах. Количественную информацию о локальном элементном составе фаз получали методом ЭДС при ускоряющем напряжении 7-15 кВ и токе зонда 0,5-3,0 нА.

Пробоподготовку проводили на прецизионном оборудовании фирмы Struers (Дания).

Резку образцов УККМ выполняли на отрезном станке Accutom-50 с использованием алмазного диска на металлической основе M1D15 диаметром 152 мм и толщиной 0,4 мм при скорости вращения 2700 об/мин и скорости подачи 0,035 мм/с. Затем образцы запрессовывали при температуре 180 °С, давлении 25 МПа и времени 3,5 мин на электрогидравлическом прессе CitoPress-1 в термореактивную фенольную смолу с углеродным наполнителем PolyFast для обеспечения их электропроводности. Электропроводность обуславливает нормальный сток электрического заряда, транспортируемого к поверхности сканирующим электронным пучком, при последующих исследованиях на СЭМ.

Шлифование и полирование заготовок проводили на шлифовально-полировальном комплексе, состоящем из TegraPol-11, TegraForce-1 и TegraDoser-5. Шлифование выполняли в три этапа с последовательным снижением размера абразива: на дисках MD-Piano 220 и MD-Piano 600 с размером частиц алмазов 68 и 30 мкм и на диске MD-Largo при подаче алмазной суспензии с размером частиц 9 мкм. На каждом этапе скорости вращения шлифовального диска и держателя образцов составляли 150 и 70; 70 и 70; 90 и 70 об/мин, прижимное усилие – 30; 20 / 10; 25 / 20 Н, время обработки – 5; 5 / 9; 3 / 5 мин соответственно. Полирование проводили на дисках MD-Dac и MD-Nap при подаче алмазных суспензий с размером частиц 3 и 1 мкм соответственно. На каждом этапе скорости вращения полировального диска и держателя образцов составляли 150 и 130 об/мин, прижимное усилие – 25 и 20 Н, время обработки – 2,5 и 2 мин соответственно. Все шаги обработки кроме заключительного проводили при одностороннем вращении шлифовального/полировального диска и держателя образцов, а на заключительном шаге – при их вращении в противоположные стороны. После каждого шага обработки шлифы промывали мыльным раствором.

2.4.3. Синхронный термический анализ

Исследование процессов пиролиза смол при нагреве выполняли методами синхронного термического анализа на приборе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в режимах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012 и ГОСТ 29127-91. Метод ДСК основан на измерении тепловой мощности (т.е. количества тепла в единицу времени), выделяемой/поглощаемой пробой в сравнении с эталоном. Методом ТГА регистрируется изменение массы (гравиметрической силы) пробы в зависимости от температуры.

На первом этапе 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 выполняли съемку исследуемых проб 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 нагревательным элементом из SiC в динамической среде гелия. Нагрев проб проводили до 1100 °C в закрытых тиглях из Al₂O₃ объемом 0,085 мл при линейно возрастающей температуре печи со скоростью 5 °C/мин. Тигли размещали в цилиндрических выемках верхней части ДСК/ТГ сенсора, выполненного из Pt-Rh сплава. Расход гелия через измерительную ячейку (проба и эталон) составлял 60 мл/мин. Для исключения попадания газообразных продуктов пиролиза в весовую часть прибора через нее осуществляли непрерывную продувку гелием со скоростью 30 мл/мин. В качестве эталона использовали пустой тигель. Температуры пробы и эталона измеряли с помощью встроенных термопар типа S, выполненных из Pt-Rh сплавов. Точность измерения температуры составляла ± 0,3 °C. Температуру весовой части прибора в процессе эксперимента поддерживали на постоянном значении 28 °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 окислительной стойкости пиролизных остатков смол после ВТО и углеродного волокна выполняли схожим образом. Нагрев проб проводили до 650 °С в открытых тиглях из Al_2O_3 объемом 0,085 мл при скорости 20 °С/мин, а далее осуществляли изотермическую выдержку в течение 6 ч. Расход воздуха через измерительную ячейку и весовую часть прибора составлял 100 и 20 мл/мин соответственно.

2.4.4. Термодинамические расчеты

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) [221].

2.5. Методики определения эксплуатационных и функциональных свойств

Огневые испытания проводили в условиях аэродинамического обтекания и неравновесного нагрева УККМ скоростными потоками окислительных газов, моделирующих как внешнюю (планер летательного аппарата), так внутреннюю (проточный тракт двигательной установки) задачи аэродинамики и теплопереноса. Эксплуатационные (скорости линейного и массового уноса), функциональные (излучательная способность, каталитичность) свойства и теплопроводность УККМ определяли по результатам огневых испытаний.

2.5.1. Огневые испытания в скоростном потоке воздушной плазмы (внешняя задача аэродинамики и теплопереноса)

Огневые испытания проводили на аэродинамическом стенде ФАУ «ЦАГИ» (г. Жуковский), оснащенном индукционным плазмотроном мощностью 240 кВт. Моделировали процессы термохимического взаимодействия образцов со скоростным потоком воздушной плазмы для условий полета перспективного возвращаемого летательного аппарата в атмосфере Земли на высоте 80-100 км. Параметры модельного потока находились в пределах: скорость 4,5-4,8 км/с; энтальпия торможения 45-60 МДж/кг; температура торможения ~ 10 000 К; давление газа перед образцами 0,5-4,5 кПа; степень диссоциации воздуха 85-95 %; диаметр недорасширенной плазменной струи ~ 100 мм.

Методика проведения огневых экспериментов изложена в работах [222, 223]. Образцы УККМ диаметром 30 мм устанавливали на расстоянии 56 мм от среза сопла диаметром 53,7 мм. Для этого в центре тыльной стороны каждого образца сверлили отверстие диаметром 3,2 мм и

глубиной 4 мм. Далее в отверстие наносили шликер безобжигового покрытия системы $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-TiB}_2$ на золе кремниевой кислоты [224, 225] и вставляли соломку из карбонитрида бора диаметром 3,2 мм и высотой 24 мм. Затем шликер сушили при комнатной температуре в течение 24 ч. Фиксацию образцов на координатном механизме стенда осуществляли с помощью цилиндрической державки диаметром 34 мм и длиной 40 мм, выполненной из малозольного графита марки ГМЗ. На торцевых сторонах державки сверлили отверстия: одно – для ее закрепления на координатном механизме, другое (с противоположной стороны) – для установки в нее образца с солодкой из карбонитрида бора. На поверхность державки наносили то же безобжиговое покрытие с целью увеличения стойкости к окислению.

Увеличение средней температуры поверхности образцов в процессе испытаний осуществляли путем ступенчатого повышения давления в форкамере подогревателя P_0 и мощности анодного питания генератора W_a индукционного плазмотрона. Яркостную температуру T_b на лицевой и тыльной поверхностях образцов измеряли яркостным пирометром VS-СТТ-285/E/P-2001 (ООО «Видеоскан», Россия) на длине волны $\lambda = 890$ нм. Для улучшения ракурса наблюдения исследуемых поверхностей образцов использовали металлическое зеркало. Направление наблюдения составляло угол 36° с нормалью к поверхности образца в критической точке. Термодинамическую (истинную) температуру лицевой поверхности образцов T_w определяли путем пересчета яркостной температуры T_b , измеренной пирометром, с учетом поправки на установленный (раздел 2.5.4) или заданный характер изменения спектральной излучательной способности ϵ_λ на длине волны $\lambda = 890$ нм.

2.5.2. Огневые испытания в скоростном потоке воздуха (внутренняя задача аэродинамики и теплопереноса)

Огневые испытания проводили на плазмотроне ЭДГ-200М АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково) в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа. Силу рабочего тока изменяли в диапазоне 120-400 А при фиксированном напряжении 120 ± 1 В. Образцы устанавливали в держатели из силицированного УУКМ и крепили на стенде перпендикулярно потоку. В процессе огневого испытания регистрировали задаваемую температуру фронтальной поверхности образца в пятне присоединения факела диаметром 8 мм и время воздействия. Измерение температуры осуществляли с помощью пирометра Marathon MR1S (Raytek, США) и дублировали с помощью термовизора Тандем VS-415 (ООО Компания «Си Эн Техно», Россия).

2.5.3. Характеристики стойкости к абляции

Состав, морфологию и толщину оксидных слоев, сформированных на поверхности УККМ в результате абляции при огневых испытаниях, степень деградации структуры УККМ исследовали с привлечением методов СЭМ, ЭДС и РФА.

Скорость линейного уноса оценивали по формуле (2.1):

$$R_l = (h_0 - h_k) / \tau, \quad (2.1)$$

где h_0 и h_k – толщины образца до и после огневого испытания, τ – продолжительность огневого эксперимента. Измерение толщины образцов проводили микрометром МКЦ-25 (ООО НПП «ЧИЗ», Россия) с шагом дискретности 10^{-3} мм.

Скорость массового уноса оценивали по формуле (2.2):

$$R_m = (m_0 - m_k) / \tau, \quad (2.2)$$

где m_0 и m_k – массы образца до и после огневого испытания, τ – продолжительность огневого эксперимента. Измерение массы образцов проводили на аналитических весах GR-202 (AND, Япония) с точностью 10^{-4} г.

2.5.4. Излучательная способность

Изменение величины спектральной излучательной способности образцов ε_λ в процессе огневых испытаний на аэродинамическом стенде ФАУ «ЦАГИ» (г. Жуковский) оценивали из соотношения интенсивностей излучения при яркостной и спектральной температурах, измеренных одновременно спектрометром USB2000+ (Ocean Optics, США) с лицевой поверхности образцов в широком диапазоне длин волн ($\lambda = 650-890$ нм).

2.5.5. Каталитическая активность поверхности

Существенный вклад в аэродинамический нагрев материалов в условиях неравновесного взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками газов может внести гетерогенная рекомбинация атомов и ионов потока на активных центрах поверхности. Поэтому важным свойством высокотемпературных материалов является их каталитическая активность.

Константу скорости гетерогенной рекомбинации атомов и ионов (K_w) на активных центрах поверхности определяли по разности плотности теплового потока к эталонному образцу и исследуемому УККМ, испытанным на идентичных режимах на аэродинамическом стенде ФАУ «ЦАГИ» (г. Жуковский). С помощью параметрического численного

моделирования обтекания и теплообмена образцов рассчитывали производную dK_w/dT_b [223]. Значение K_w для исследуемого УККМ определяли по известному значению K_{ws} для эталонного образца, величине dK_w/dT_b и разности яркостных температур ΔT_b теплоизолированных исследуемого и эталонного образцов по формуле (2.3) [223]:

$$K_w = K_{ws} + (dK_w/dT_b) \Delta T_b. \quad (2.3)$$

Произведение K_w и концентрации атомов и ионов n показывает количество атомов и ионов, рекомбинирующих на единице поверхности УККМ в секунду. В качестве эталона использовали образцы из УККМ в системе $C_f/C-SiC$ с покрытием $Si-TiSi_2-MoSi_2-TiB_2$, для которого константа скорости гетерогенной рекомбинации при яркостной температуре 1800-2000 К составляет $K_{ws} = 4$ м/с [223, 225].

2.5.6. Теплопроводность

Теплопроводность УККМ вместе со сформировавшейся оксидной пленкой оценивали по величине теплового потока через образец известной толщины и разнице яркостных температур на лицевой и тыльной поверхностях, измеренных пирометром VS-СТТ-285/Е/Р-2001 (ООО «Видеоскан», Россия) на длине волны 890 нм в процессе огневого эксперимента на аэродинамическом стенде ФАУ «ЦАГИ» (г. Жуковский).

ГЛАВА 3. НОВЫЙ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ УККМ С УВТК КОМПОНЕНТАМИ МАТРИЦ И ЕГО АПРОБАЦИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ЖАРОСТОЙКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ТДМФСН

3.1. Новый методологический подход к созданию УККМ с УВТК компонентами матриц

В рамках настоящей работы предложен и апробирован новый методологический подход к созданию УККМ с комбинированными матрицами, включающими УВТК компоненты [215, 217]. Ниже представлены его отличительные особенности от известных технологий [15, 16].

1. Изготовление УККМ реализуется в рамках технологического процесса получения изделий из УУКМ и включает следующие операции (рис. 3.1): подготовка препрега с межслоевым включением прекурсора УВТК компонентов, формование наполненной углепластиковой заготовки, карбонизация / пиролиз, высокотемпературная термическая обработка, пироуплотнение, силицирование (при необходимости).



Рис. 3.1. Стадии техпроцесса изготовления изделий из УККМ с УВТК компонентами матриц

2. Интегрирование между слоями углеродного наполнителя полидисперсных прекурсоров УВТК компонентов обеспечивает регулируемый синтез *in situ* и спекание керамических составляющих матриц на стадиях карбонизации / пиролиза и ВТО.

Необходимо подчеркнуть, что в качестве дисперсного наполнителя возможно использование готовой смесевой композиции из целевых УВТК фаз. Однако в этом случае для спекания компонентов матрицы, вероятно, потребуются значительное давление и спекающие добавки, например, оксидного типа. При термообработке последние будут интенсивно взаимодействовать с углеродной частью композита. Это приведет к образованию карбидов и значительной доли газообразных продуктов (CO , CO_2), что затруднит спекание и окажет

негативное влияние на механические свойства углеродных волокон. Кроме того, уплотнение в условиях высокого давления будет способствовать росту контактных напряжений. Они, наряду с термическими напряжениями, возникающими из-за разницы КЛТР фаз, могут вызвать необратимые повреждения ряда структурных составляющих при теплосменах. Это повлечет за собой снижение компактности и сплошности структуры матрицы.

3. Варьирование типом, дисперсностью прекурсоров УВТК компонентов (реагентов) и параметрами режима ВТО (скорость нагрева, максимальная температура, остаточное давление, продолжительность изотермы) позволяет управлять кинетикой взаимодействия *in situ*, полной конверсии и спекания (рис. 3.2).

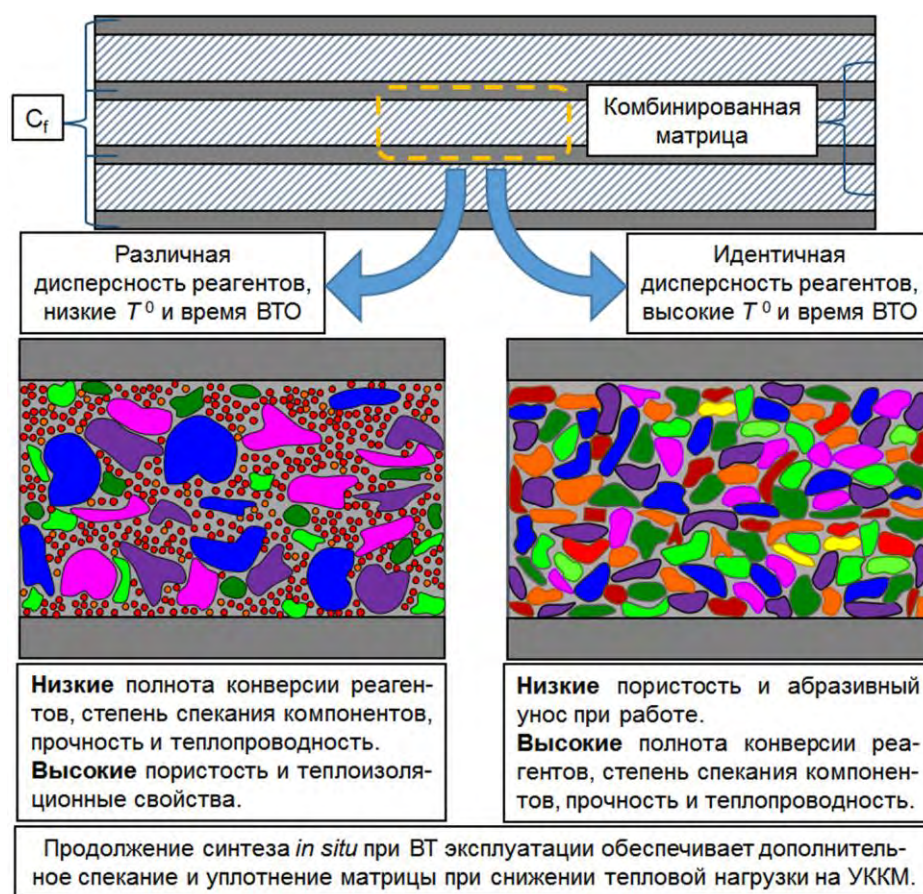


Рис. 3.2. Влияние дисперсности прекурсоров УВТК компонентов и параметров режима ВТО на структуру и свойства получаемых УККМ

Так, например, если при синтезе матрицы степень превращения по исходным компонентам не достигает 100 %, то формируемая структура характеризуется наличием множества несплошностей. С одной стороны, это снижает механические свойства и теплопроводность УККМ, но увеличивает его термомеханическую устойчивость за счет минимизации контактных и термических напряжений. С другой стороны, это позволяет по мере увеличения температуры в процессе эксплуатации расходовать часть тепла на продолжение синтеза *in situ*, что обеспечивает дополнительное спекание и уплотнение матрицы при

одновременном снижении общей тепловой нагрузки на композит. Более того, часть формирующихся оксидов принимает участие в процессах дроспекания и образования смешанных фаз, что в некоторой степени приводит к торможению массопереноса кислорода, и, следовательно, к снижению скорости окисления УККМ.

Предложенный нами подход к созданию УККМ является комбинацией технологий предварительной инфильтрации золя порошка (РРІ) и реакционного синтеза *in situ*, отмеченных по отдельности в главе 1. Следует обратить внимание, что в широко используемых методах CVI/CVD, RMI, РІР и SIP (раздел 1.3) в качестве исходного материала используют готовую заготовку из пористого УУКМ, которая характеризуется формой, размерами и связностью структуры. В методе РРІ заготовку получают непосредственно в процессе изготовления, а исходным материалом является углеродный наполнитель с отсутствием связности структуры (рубленные волокна, войлок, вискеры, нити, ленты). По состоянию на 2025 г. не найдено ни одной открытой публикации, где бы в методе РРІ использовался тканый углеродный наполнитель, как в настоящем исследовании.

3.2. Исследование реакционного взаимодействия в системах Hf-Nb-B₄C и Hf-Nb-B₄C-C

Эффективным подходом при синтезе *in situ* и спекании боридно-карбидных матриц композитов является реализация реакционного взаимодействия между металлическими реагентами и карбидом бора B₄C. Такой подход, например, использован при получении керамических композитов в системах TiB₂-TiC [227, 228] и TiB₂-TiC-MeB [229] из реакционных смесей Ti-B₄C [227, 228] и Ti-Me-B₄C [229], где Me – Cr, Mo, W.

Проведено модельное исследование реакционного синтеза в системах Hf-Nb-B₄C и Hf-Nb-B₄C-C для установления последовательности взаимодействия реагентов в обеспечение разработки технологии формирования *in situ* матриц УККМ с УВТК фазами.

3.2.1. Состав и структура синтезированных керамических композиций

Методика изготовления компактов в системах Hf-Nb-B₄C и Hf-Nb-B₄C-C приведена в разделе 2.2.1. Экспериментальный состав исходной реакционной смеси и расчетные составы продуктов взаимодействия между компонентами в исследуемых системах приведены в табл. 3.1. При выполнении расчетов предполагали, что взаимодействие между компонентами в системе Hf-Nb-B₄C протекает главным образом в соответствии с реакциями (3.1)-(3.4). Т.е. первоначально образуются фазы HfB₂, NbB₂, HfC и NbC в результате диффузионного насыщения гафния и ниобия бором и углеродом из B₄C по реакциям (3.1) и (3.3). Параллельно с

формированием фаз HfC и NbC начинают протекать процессы их диффузионного борирования из B₄C по реакциям (3.2) и (3.4). Движущей силой здесь выступает переход системы в более термодинамически устойчивое состояние с образованием фаз HfB₂ и NbB₂. При этом, учитывая существенную разницу в дисперсности исходных порошков металлов Hf и Nb (более чем в 20 раз, см. раздел 2.1), полагали, что образование фазы NbB₂ по реакции (3.4) кинетически ограничено, хотя ее синтез термодинамически более предпочтителен, чем фазы HfB₂ по реакции (3.2).

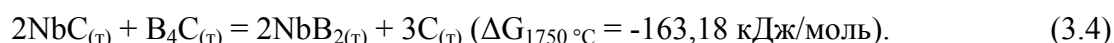
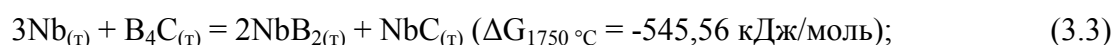
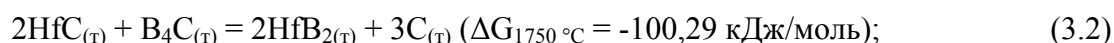
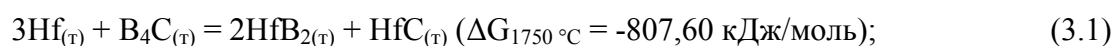
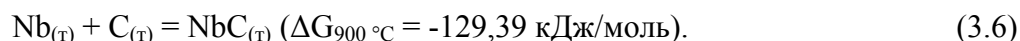
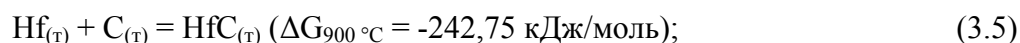


Табл. 3.1. Экспериментальный состав реакционной смеси и расчетные составы продуктов реакций после взаимодействия компонентов в системах Hf-Nb-B₄C и Hf-Nb-B₄C-C

Доля фазы	Hf	Nb	B ₄ C	HfB ₂	HfC	NbB ₂	NbC	C
Исходная реакционная смесь								
вес. %	52,1	33,4	14,5	-	-	-	-	-
мол. %	32,0	39,2	28,8	-	-	-	-	-
об. %	29,0	29,0	42,0	-	-	-	-	-
Расчетный состав продуктов взаимодействия в системе Hf-Nb-B ₄ C								
вес. %	0	0	0	58,4	0	27,4	12,5	1,7
мол. %	0	0	0	36,8	0	30,0	15,0	18,2
об. %	0	0	0	45,1	0	34,4	13,9	6,6
Расчетный состав продуктов взаимодействия в системе Hf-Nb-B ₄ C без учета элементарного углерода								
вес. %	0	0	0	59,5	0	27,8	12,7	0
мол. %	0	0	0	44,9	0	36,7	18,4	0
об. %	0	0	0	48,3	0	36,8	14,9	0
Расчетный состав продуктов взаимодействия в системе Hf-Nb-B ₄ C-C								
вес. %	0	0	13,5	-	51,7	-	34,8	-
мол. %	0	0	28,8	-	32,0	-	39,2	-
об. %	0	0	38,7	-	29,1	-	32,2	-
Расчетный состав продуктов взаимодействия в системе Hf-Nb-B ₄ C-C без учета B ₄ C								
вес. %	-	-	0	-	59,7	-	40,3	-
мол. %	-	-	0	-	44,9	-	55,1	-
об. %	-	-	0	-	47,4	-	52,6	-

При оценке взаимодействия компонентов в системе Hf-Nb-B₄C-C предполагали, что образование элементарного углерода в результате пиролиза ФФС приведет к изменению маршрута реакций. В этом случае первоначально (еще на стадии нагрева) образуются фазы HfC и NbC (табл. 3.1) в результате диффузионного насыщения гафния и ниобия углеродом пиролизного остатка ФФС в соответствии с реакциями (3.5) и (3.6). И только затем начнется их

борирование из В₄С по реакциям (3.2) и (3.4) соответственно, однако выполненные расчеты этого не учитывают.



В табл. 3.2 представлены результаты РФА полученных керамических композиций после взаимодействия компонентов в системах Hf-Nb-V₄C и Hf-Nb-V₄C-C при 1750 °С и длительности изотермы 30 и 60 мин. Дифрактограммы с расшифровкой брэгговских рефлексов приведены на рис. 3.3 и 3.4.

Табл. 3.2. Фазовый состав (по данным РФА) полученных керамических композиций после взаимодействия компонентов в системах Hf-Nb-V₄C и Hf-Nb-V₄C-C при 1750 °С и различной длительности изотермы

Фаза		HfB ₂	HfC	NbB ₂	NbC
Пространственная группа		<i>P6/mmm</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>P6/mmm</i>	<i>Fm-3m</i>
Символ Пирсона		<i>hP3/4</i>	<i>cF8/2</i>	<i>hP3/4</i>	<i>cF8/2</i>
Параметры ячейки (для эталона), нм	<i>a</i>	0,3139	0,4620	0,31076	0,44686
	<i>c</i>	0,3473	-	0,32844	-
Hf-Nb-V ₄ C, длительность изотермы 30 мин					
Доля фазы	вес. %	53,8	7,9	24,3	14,0
	мол. %	41,0	6,3	32,4	20,3
	об. %	44,7	5,7	32,9	16,7
Параметры ячейки (расчетные), нм	<i>a</i>	0,3137	0,4613	0,3110	0,4473
	<i>c</i>	0,3468	-	0,3297	-
Hf-Nb-V ₄ C, длительность изотермы 60 мин					
Доля фазы	вес. %	59,2	2,9	26,0	11,9
	мол. %	45,4	2,3	34,9	17,4
	об. %	48,8	2,1	35,0	14,1
Параметры ячейки (расчетные), нм	<i>a</i>	0,3138	0,4615	0,3111	0,4479
	<i>c</i>	0,3469	-	0,3302	-
Hf-Nb-V ₄ C-C, длительность изотермы 30 мин					
Доля фазы	вес. %	3,0	57,2	следы	39,8
	мол. %	2,2	43,2	следы	54,6
	об. %	2,7	45,4	следы	51,9
Параметры ячейки (расчетные), нм	<i>a</i>	0,3137	0,4633	-	0,4471
	<i>c</i>	0,3468	-	-	-
Hf-Nb-V ₄ C-C, длительность изотермы 60 мин					
Доля фазы	вес. %	9,7	50,1	1,9	38,3
	мол. %	7,0	37,9	2,4	52,7
	об. %	8,7	39,2	2,8	49,3
Параметры ячейки (расчетные), нм	<i>a</i>	0,3138	0,4633	-	0,4470
	<i>c</i>	0,3469	-	-	-

Как и предполагали, основными фазами в составе керамической композиции, синтезированной в результате взаимодействия реагентов в системе Hf-Nb-V₄C, являются

дибориды HfB_2 и NbB_2 в гексагональной модификации. Доля карбидов HfC и NbC в кубической сингонии относительно низка. Увеличение времени изотермической выдержки с 30 до 60 мин не приводит к качественному изменению продуктов синтеза, но оказывает влияние на их количественное соотношение. Из данных, представленных в табл. 3.2, следует, что увеличение продолжительности изотермы обуславливает повышение полноты конверсии реагентов. Это подтверждается снижением доли карбидов HfC и NbC в результате их борирования по реакциям (3.2) и (3.4) соответственно.

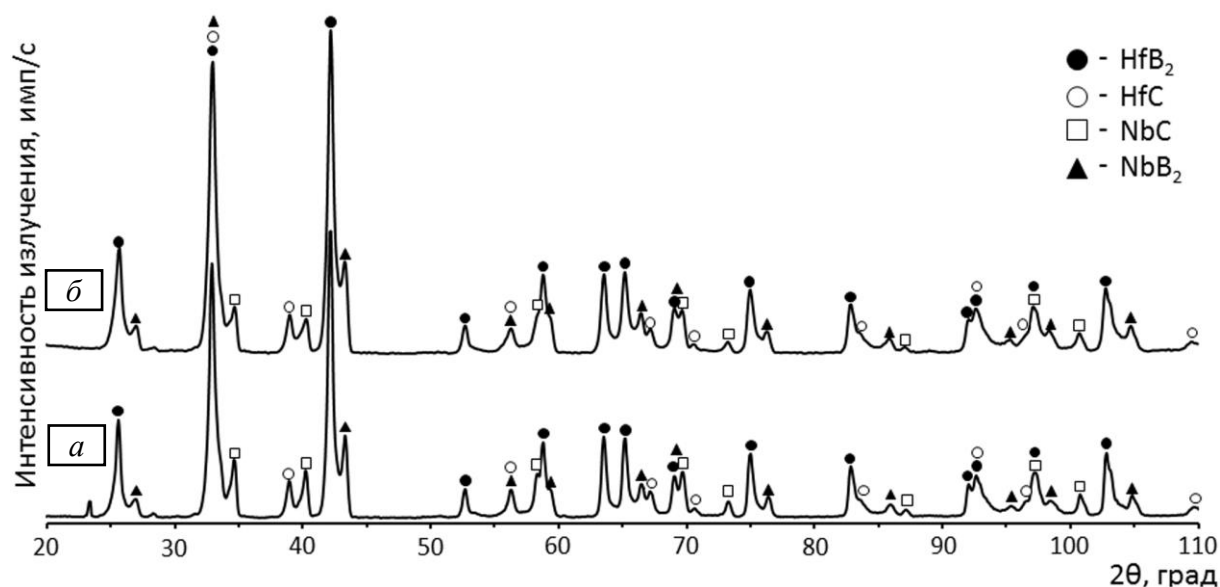


Рис. 3.3. Рентгенограммы с полученных керамических композиций после взаимодействия компонентов в системе $\text{Hf-Nb-B}_4\text{C}$ при 1750 °C и длительности изотермы 30 (а); 60 мин (б)

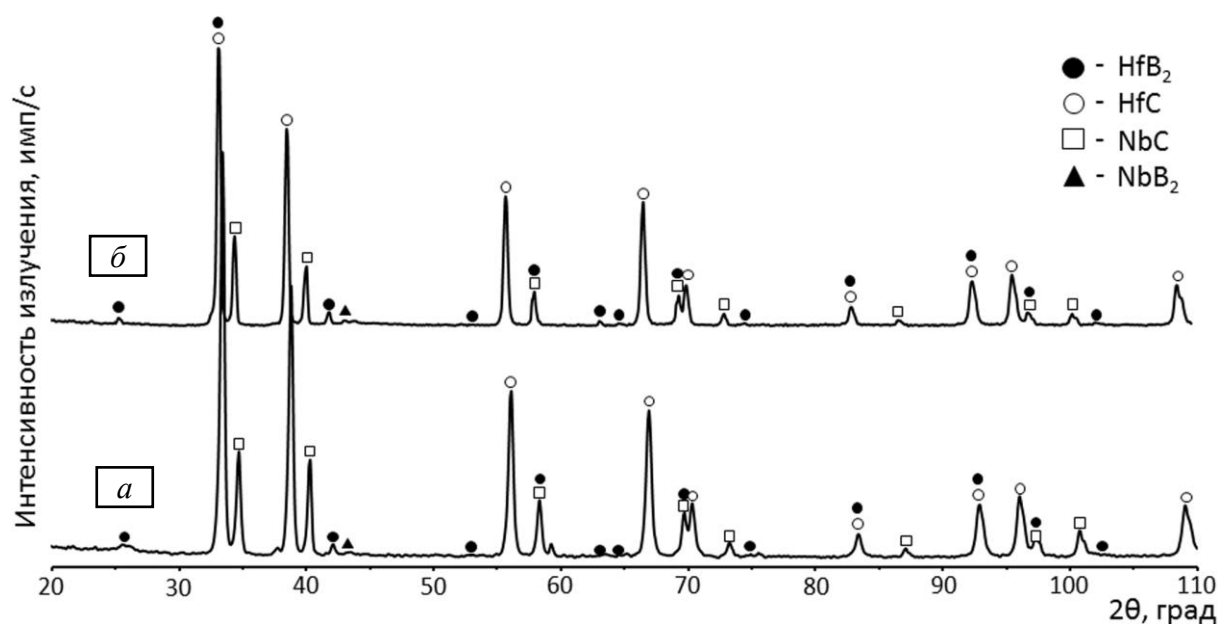
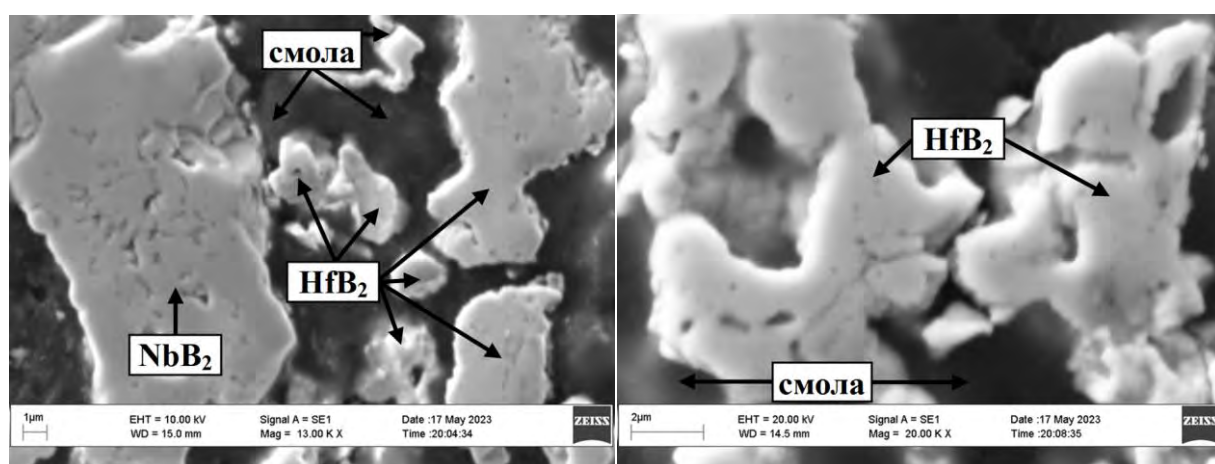


Рис. 3.4. Рентгенограммы с полученных керамических композиций после взаимодействия компонентов в системе $\text{Hf-Nb-B}_4\text{C-C}$ при 1750 °C и длительности изотермы 30 (а); 60 мин (б)

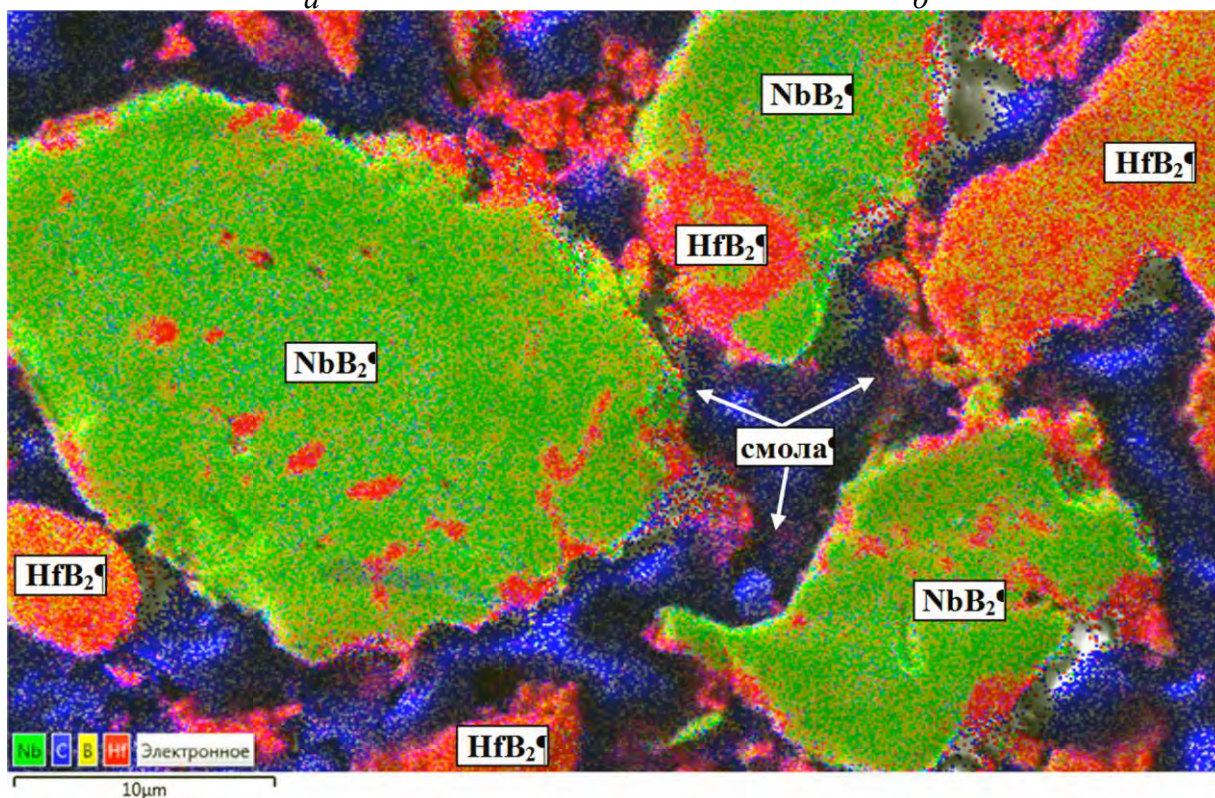
Основными фазами в составе керамической композиции, синтезированной в результате взаимодействия реагентов в системе Hf-Nb-B₄C-C, наоборот, являются карбиды HfC и NbC. Доля боридов HfB₂ и NbB₂ весьма мала, но возрастает при увеличении времени изотермы (табл. 3.2), что связано с борированием карбидов в соответствии с реакциями (3.2) и (3.4).

Методом РФА фазу B₄C на основе легких элементов невозможно идентифицировать на фоне тяжелых фаз с гафнием и ниобием из-за существенного различия в коэффициенте линейного ослабления рентгеновского излучения. Это обстоятельство вместе с высокой степенью гетерофазности полученных композиций осложняет проведение количественного анализа. Изменение параметров решеток в синтезированных фазах в сравнении с эталонными значениями (табл. 3.2) свидетельствует об их допировании разнородными катионами и/или о незначительном отклонении химического состава фаз от стехиометрии.



a

б



в

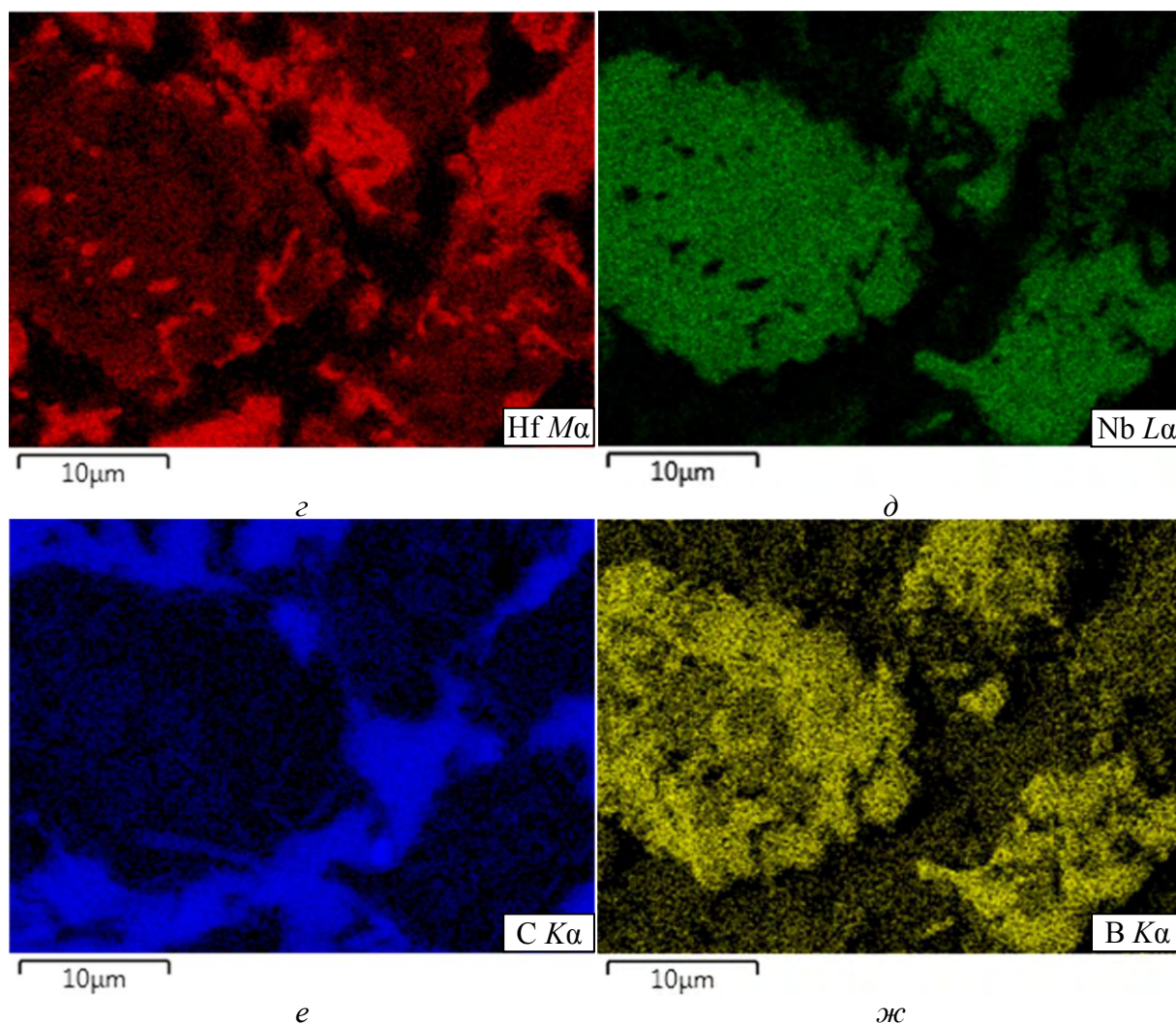


Рис. 3.5. Микроструктура полученной керамической композиции после взаимодействия компонентов в системе Hf-Nb-B₄C при 1750 °С и длительности изотермы 30 мин: изображения во вторичных электронах (а, б): $\times 13000$ (а); $\times 20000$ (б); комбинированное изображение (в); карты распределения элементов в характеристическом рентгеновском излучении (г-ж): Hf Ma₁ (г); Nb La₁ (д); C Ka_{1,2} (е); B Ka_{1,2} (ж)

Сравнительный анализ фазового состава синтезированных композиций (табл. 3.2) с расчетными составами без учета элементарного углерода и B₄C (табл. 3.1) показывает высокое сходство результатов, улучшающееся для системы Hf-Nb-B₄C по мере увеличения времени изотермической выдержки. Это свидетельствует о правильности определения маршрутов взаимодействия реагентов в исследуемых системах.

Данные РФА хорошо коррелируют с результатами СЭМ и ЭДС. Типичные микроструктуры керамических композиций, синтезированных в результате взаимодействия компонентов в системах Hf-Nb-B₄C и Hf-Nb-B₄C-C, приведены на рис. 3.5 и 3.6 соответственно в виде изображений во вторичных электронах, отдельных рентгеновских карт распределения элементов и многослойного комбинированного изображения, созданного на основе совмещения

электронного снимка и рентгеновских карт. Смола, отмеченная на рис. 3.5, *а-в* и рис. 3.6, *а*, относится к технологии изготовления шлифов.

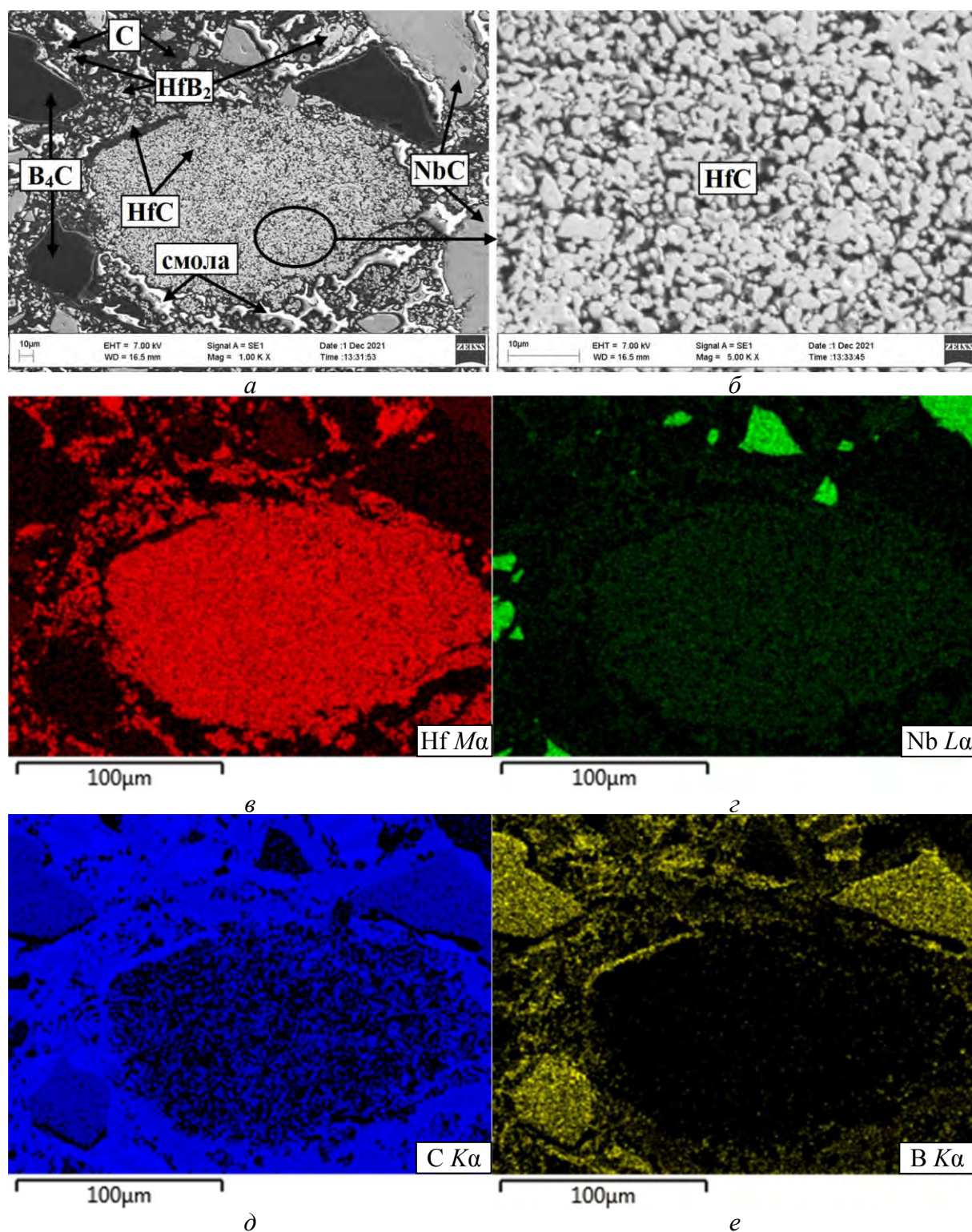


Рис. 3.6. Микроструктура полученной керамической композиции после взаимодействия компонентов в системе Hf-Nb-B₄C-C при 1750 °С и длительности изотермы 30 мин: изображения во вторичных электронах (*а*, *б*): $\times 1000$ (*а*); $\times 5000$ (*б*); карты распределения элементов в характеристическом рентгеновском излучении (*в-е*):

Hf Ma_1 (*в*); Nb La_1 (*г*); C $Ka_{1,2}$ (*д*); B $Ka_{1,2}$ (*е*)

Керамическая композиция, синтезированная в результате взаимодействия реагентов в системе Hf-Nb-B₄C, главным образом представлена фрагментарно спеченными полиэдрическими частицами боридов HfB₂ и NbB₂ (рис. 3.5). Морфология и размеры частиц вторичных фаз коррелируют с формой и дисперсностью исходных металлических порошков, используемых при приготовлении реакционной смеси. Так, средние размеры частиц HfB₂ составляют 2-4 мкм, а частиц NbB₂ – варьируются от 12-15 до 60-65 мкм. Смола (рис. 3.5, а, в), расположенная в пространстве между частицами целевых фаз, относится к технологии изготовления шлифа.

Основными структурными составляющими керамической композиции, синтезированной в результате взаимодействия реагентов в системе Hf-Nb-B₄C-C, являются частицы карбидов HfC и NbC (рис. 3.6). Их морфология идентична исходным металлическим порошкам. Средние размеры частиц HfC составляют 2-4 мкм, а размеры частиц NbC варьируются от 10-12 до 55-60 мкм. Присутствие в структуре первичных частиц B₄C (рис. 3.6, а, е) указывает на неполную конверсию реагентов при синтезе *in situ*. Уменьшение их размеров в среднем с 63-80 до 40-60 мкм свидетельствует о незначительной степени их расхода. Частицы фазы HfB₂ преимущественно сосредоточены в окрестности частиц B₄C (рис. 3.6, а).

3.2.2. Реакционное взаимодействие в системах Hf-Nb-B₄C и Hf-Nb-B₄C-C

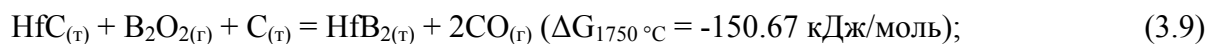
Комплексный анализ полученных экспериментальных данных, результатов структурных исследований и термодинамических расчетов позволили заключить следующее. Взаимодействие между реагентами в системе Hf-Nb-B₄C протекает в процессе термической обработки в соответствии с реакциями (3.1)-(3.4). Диффузионное насыщение гафния и ниобия бором и углеродом из B₄C по реакциям (3.1) и (3.3) приводит к образованию фаз HfB₂, NbB₂, HfC и NbC по механизму реакционной диффузии через промежуточные фазы HfB, NbB, HfC_{1-x} и Nb₂C, NbC_{1-x} соответственно [227, 228, 230, 231]. Установлено [230], что скорость взаимодействия металлов с бором из B₄C выше, чем с углеродом. Борирование карбидных фаз HfC и NbC бором из B₄C по реакциям (3.2) и (3.4) обуславливает переход системы в более стабильное состояние с термодинамической точки зрения. В случае, когда синтез боридов протекает через жидкую и/или твердую фазу, дисперсность первичных (Hf, Nb, B₄C) и вторичных (HfC, NbC) частиц оказывает существенное влияние на скорость массопереноса реагентов, в том числе на скорость реакционной диффузии. Поэтому дисперсность исходных порошков следует рассматривать как кинетический фактор, управление которым способствует изменению скорости реакционного взаимодействия *in situ*. В случае участия реагентов в газообразном состоянии скорость реакций будет зависеть от давления насыщенного пара.

Образование элементарного углерода в результате пиролиза ФФС приводит к изменению маршрута взаимодействия реагентов в системе Hf-Nb-B₄C-C. Установлено [230], что уже на стадии нагрева происходит образование карбидов HfC и NbC по реакциям (3.5) и (3.6). При этом частицы B₄C не расходуются. Важно отметить, что карбидизация металлов возможна как через твердую (в результате диффузионного насыщения элементарным углеродом), так и через газовую фазу (посредством взаимодействия с газообразными продуктами пиролиза ФФС). Таким образом, в отмеченных условиях скорость массопереноса элементарного углерода пиролизного остатка ФФС выше, чем бора и углерода из B₄C.

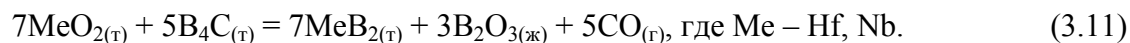
На стадии изотермической выдержки открывается возможность для борирования карбидов HfC и NbC бором из B₄C по реакциям (3.2) и (3.4) соответственно. Движущей силой этих процессов является снижение свободной энергии системы. Кинетика взаимодействия и полнота конверсии определяются дисперсностью реагентов и режимом термической обработки (температура, время изотермы, давление).

На основе полученных экспериментальных данных и имеющейся в литературе информации можно предположить возможный механизм борирования карбидов по реакциям (3.2) и (3.4). В условиях синтеза (1750 °C, 100 Па) давление паров углерода (~ 10⁻⁵ Па) и бора (7,3·10⁻³ Па) над карбидом бора [232] недостаточно для протекания массопереноса. Поэтому процесс борирования посредством переноса паров бора на поверхность карбидов с последующей реакционной диффузией в объем частиц маловероятен.

Вероятным маршрутом образования боридов из рассматриваемых карбидов является взаимодействие в соответствии с эндотермическими реакциями (3.7)–(3.10). При этом перенос борсодержащего реагента до поверхности карбидов возможен через жидкую фазу (B₂O₃) или газ (B₂O₂).

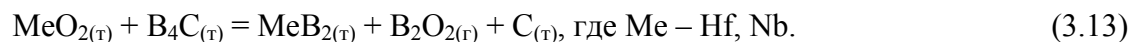
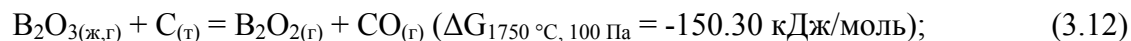


Присутствие в реакционной системе некоторого количества оксида бора B₂O₃ связано с наличием оксидных пленок на поверхности исходных частиц B₄C. Также оксид бора синтезируется в ходе взаимодействия между оксидными фазами (примеси в исходных порошках, оксидные пленки на поверхности частиц, в том числе образованные в результате окисления остаточным кислородом) и B₄C по реакциям типа (3.11):



Генерация газообразного субоксида бора B₂O₂ возможна в результате восстановления оксида бора B₂O₃ и в ходе взаимодействия между оксидами MeO₂ и B₄C по реакциям (3.12) и

(3.13) соответственно, а также в результате испарения B_2O_3 . По данным масс-спектрометрических измерений, представленных в [233], пар над расплавом $B_2O_{3(ж)}$ содержит не только оксид $B_2O_{3(г)}$, но и субоксиды $B_2O_{2(г)}$, $BO_{2(г)}$, $BO_{(г)}$.



Таким образом, интегрирование между слоями углеродного наполнителя полидисперсного тугоплавкого прекурсора в виде смеси Hf-Nb- B_4C может обеспечить регулируемый синтез *in situ* и спекание керамической составляющей матрицы на стадиях технологического передела УККМ. Варьирование дисперсностью реагентов и параметрами режима термической обработки (температура, время, давление) позволяет управлять кинетикой взаимодействия *in situ*, полнотой конверсии и спекания. Результаты данного исследования отражены в статье [216].

3.3. Выбор связующего и исследование его пиролиза для технологии УККМ

Окислительная стойкость структурных составляющих матриц УУКМ и УККМ оказывает существенное влияние на характеристики жаростойкости, изменение механических свойств во времени и общий ресурс изделий, эксплуатирующихся в кислородсодержащих средах. Так, для УУКМ на основе углепластика УКМТ-1 по ТУ ВЗ-744-2008 на основе ткани марки УТ-900-3-240-ЭД марки А с комбинированной матрицей, представленной коксом ФФС и пиролитическим углеродом (ПУ), потеря массы 10 вес. % в результате окисления на воздухе при 600 °С сопровождается снижением предела прочности на изгиб в 2 раза [234]. Это является результатом потери контактного взаимодействия на поверхностях раздела между составляющими матрицы и волокнами. Использование в технологии производства УККМ связующих на основе полиорганосилазанов, полисиланов и поликарбосиланов [218, 235-237], при пиролизе которых образуются керамики в системах Si-C-N, Si-C-O, Si-C-N-O, Si-Me-C-N, Si-Me-C-O, где Me – B, Al, Hf, Zr, Ti, Ta, открывает широкие возможности для увеличения жаростойкости матриц. Однако из-за высокой стоимости связующих себестоимость УККМ значительно возрастает.

Силазаны являются наиболее доступными прекурсорами карбида и нитрида кремния, учитывая себестоимость и технологию производства [218, 237]. В свою очередь, среди силазанов, получаемых в промышленном масштабе, выделяется полидиметилфенилсилазановая (ДМФСН) смола. Это продукт соаммонолиза диметилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана, взятых в эквимольном соотношении. При пиролизе ДМФСН в результате нагрева до 1100 °С в гелии выход остатка составляет всего лишь 20-24 вес. % [218]. Доля кремния в нем не превышает 10-12 вес. %, тогда как для силазановых клеевых композиций на основе КТ-30 и

МСН-7 она варьируется от 25 до 40 вес. % при общем выходе пиролизного остатка на уровне 70-80 вес. %. Низкий выход керамики (β -SiC, Si_3N_4 и SiO_2) при пиролизе ДМФСН (раздел 3.4.2) объясняется испарением кремнийсодержащих продуктов в результате перегруппировки основной полимерной цепи с образованием циклосилазанов. Однако в работе [218] предложен способ термостабилизации ДМФСН эпоксидным олигомером, обеспечивающий блокировку перегруппировки силазановой цепи. Взаимодействие с олигоэпоксидом сопровождается образованием густосетчатого пространственно-сшитого полимера за счет раскрытия оксиранового кольца полиэпоксидов с последующим алкилированием по атомам азота. В результате выход пиролизного остатка сополимера увеличивается до 60-64 вес. % при нагреве до 1100 °С в гелии.

Отверждение сополимера возможно как на воздухе, так и в инертной среде. Рекомендованная температура отверждения 220-230 °С. При этом время гелеобразования и полного отверждения составляют ~ 20 мин и 24 ч соответственно. При отверждении на воздухе будет протекать гидролиз, поэтому в продуктах пиролиза будет увеличиваться доля SiO_2 .

На рис. 3.7 представлены собственные данные по потерям массы в результате окисления на воздухе при 650 °С продуктов пиролиза термостабилизированного полидиметилфенилсилазана (ТДМФСН) после ВТО, неорганического остатка отвержденной уротропином ФФС СФ-010 после ВТО и углеродного волокна марки UMT42S-3K-EP на основе ПАН прекурсора. ВТО проводили при 1750 °С и давлении разрежения аргона ~ 100 Па в течение 30 мин. Согласно расчетным данным величина кажущейся энергии активации E_a процесса окисления пиролизного остатка ТДМФСН имеет значение на 2 порядка выше, чем для остатка ФФС и углеродного волокна ($E_a = 210, 1,9$ и $1,5$ кДж/моль соответственно). Т.е. неорганический остаток ТДМФСН после ВТО, представленный β -SiC и аморфным углеродом (раздел 3.4.2), характеризуется высокой окислительной стойкостью, что подтверждает перспективность применения связующего на его основе в технологии производства УККМ.

На рис. 3.8 показаны результаты синхронных термических измерений потери массы, скорости потери массы и тепловых эффектов при нагреве ТДМФСН в интервале 60-1100 °С в динамической среде гелия. Кривая ТГ имеет s-образный кинетический профиль, соответствующий параллельно-последовательному протеканию процессов поликонденсации и термической деструкции. В интервале 398,9-497,8 °С в результате поликонденсации выделяются вода и аммиак [238], а в результате деструкции бисфенольных фрагментов полимерной цепи – оксиды углерода, бензол и фенол [239]. При этом потеря массы составляет ~ 19 вес. %. Выше 500 °С в процесс деструкции вовлекается органическое обрамление силазанового каркаса полимерной цепи, что приводит к образованию бензола и метана [238]. Потеря массы в интервале 497,8-600 °С составляет 18,2 вес. %. Наличие двух незначительных

экзоэффектов в интервале $\sim 400-600$ °С соответствует окислительно-восстановительным реакциям, сопровождающих процессы пиролиза. Максимальные скорости отмеченных процессов приходятся на температуры 450,1 и 514,5 °С. По достижению 600 °С среди продуктов пиролиза преобладает водород [218]. При 700 °С наблюдается образование аморфных SiC и Si₃N₄ [240]. Потеря массы в интервале 600-1100°С составляет 3,42 вес. %.

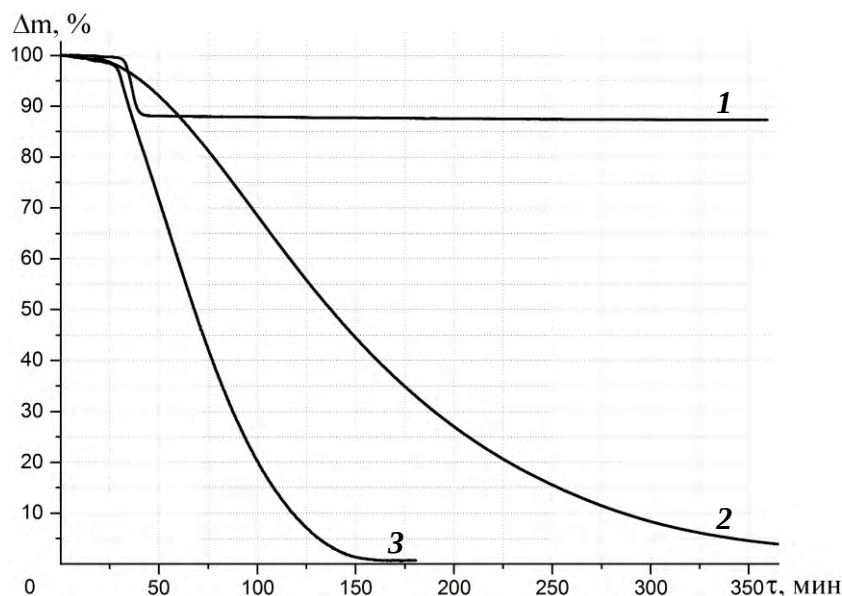


Рис. 3.7. Зависимость потери массы от времени в процессе окисления на воздухе при 650 °С:
1 – пиролизный остаток ТДМФСН после ВТО, **2** – пиролизный остаток отвержденной ФФС после ВТО, **3** – углеродное ПАН-волокно UMT42S-3K-EP

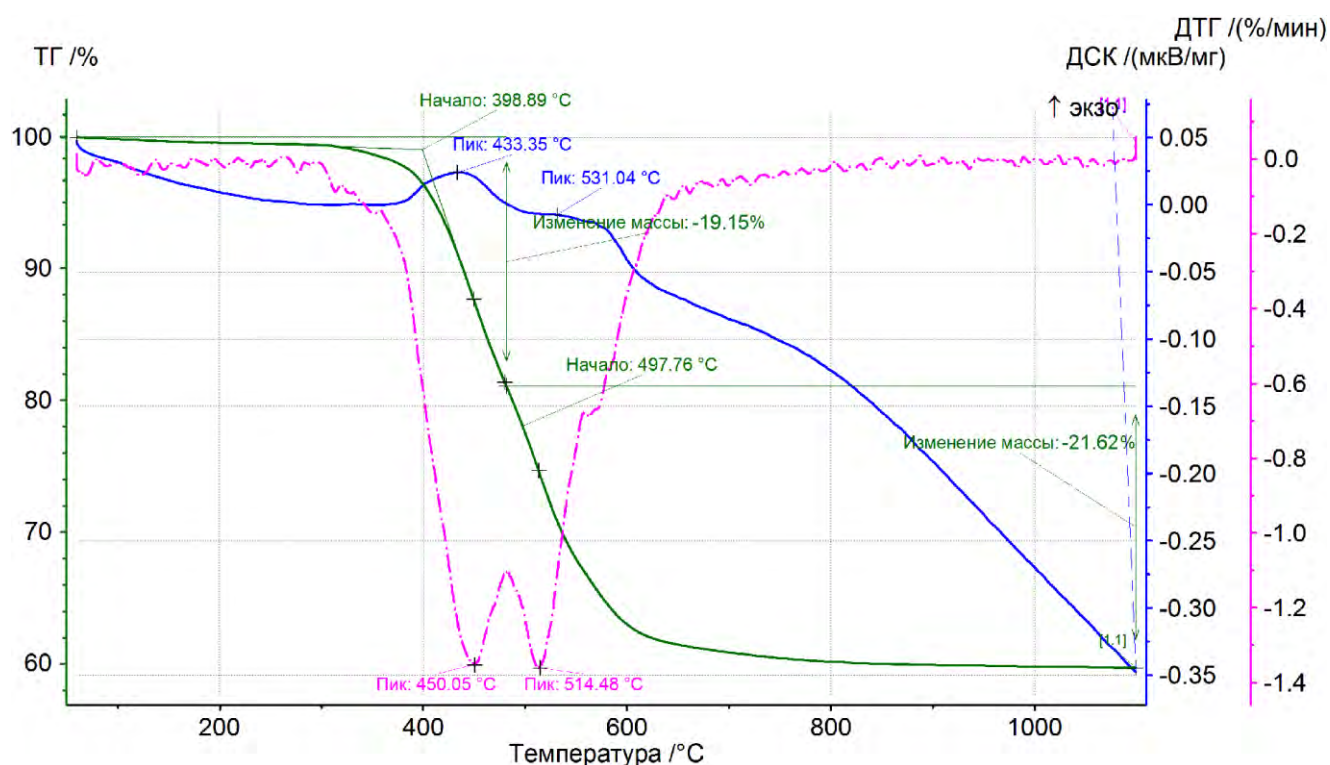


Рис. 3.8. Зависимость потери массы (ТГ), скорости потери массы (ДТГ) и тепловых эффектов (ДСК) при нагреве ТДМФСН в интервале 60-1100 °С в гелии

3.4. Апробация подхода при создании жаростойкого УККМ в системе C/C-HfC-HfB₂-TiC-TiB₂-NbC-NbB₂-B₄C-SiC на основе ТДМФСН

3.4.1. Получение, состав, структура и физико-механические свойства УККМ

Предложенный методологический подход (раздел 3.1) к созданию УККМ с комбинированными матрицами, включающими УВТК компоненты, был апробирован при разработке жаростойкого теплозащитного композита.

При поиске химической системы для синтеза жаростойкой матрицы УККМ опирались на результаты аналитического обзора литературы (раздел 1.6) и положительные результаты выполненных исследований в системе Hf-Nb-B₄C-C (раздел 3.2). Согласно заключению обзора в состав матрицы должны входить карбиды и бориды, обеспечивающие при эксплуатации формирование гетерогенной оксидной пленки на основе растворов переменных составов типа (Me⁴⁺)_{1-x}Ti_xO₂, (Me⁴⁺)_{1-y}(Me⁵⁺)_yO_{2+0,5y} и сложных оксидов, например, (Me⁴⁺)₆(Me⁵⁺)₂O₁₇ и (Me⁴⁺)TiO₄, где Me⁴⁺ – Zr или Hf, Me⁵⁺ – Nb или Ta.

Среди карбидов и боридов гафния и циркония предпочтение было отдано соединениям гафния в силу их более высокой жаростойкости, что обусловлено двумя причинами. Во-первых, в связи с тем, что плотность оксида m-HfO₂ (10,11 г/см³) значительно выше, чем оксида m-ZrO₂ (5,85 г/см³), весовая доля CO₂ и B₂O₃, образующихся при окислении ZrC и ZrB₂ будет в 1,52 и 1,45 раза больше, чем при окислении HfC и HfB₂ соответственно. Т.е. объем выделяющихся газов при окислении соединений циркония значительно выше, что разрыхляет формирующуюся оксидную пленку на основе ZrO₂ и препятствует спеканию соседних зерен. Во-вторых, согласно исследованию [241] коэффициенты диффузии кислорода через пленки ZrO₂ и HfO₂, формирующиеся при окислении Zr и Hf, различаются на порядок, что свидетельствует о большей доле дефектов кристаллического строения в ZrO₂, доступных для переноса кислорода. Это обуславливает большую анионную проводимость ZrO₂ в сравнении с HfO₂.

При выборе модификаторов из числа соединений Me⁵⁺ предпочтение было отдано карбидам и боридам ниобия в силу меньшей изученности влияния катионов Nb⁵⁺ в сравнении с Ta⁵⁺ на жаростойкость композиций. К тому же из-за существенной разницы температур плавления фаз Nb₂O₅ ($T_{пл} = 1500 \pm 10$ °C) и Ta₂O₅ ($T_{пл} = 1877 \pm 5$ °C) самозалечивание дефектов в ниобийсодержащих пленках будет осуществляться при меньших температурах, чем в танталсодержащих. Это выгодно для режимов эксплуатации с относительно невысокими рабочими температурами ($T_w \leq 1850-1900$ °C).

Выбор конкретных составов композиций осложнялся отсутствием в открытой литературе сведений о диаграммах состояния в псевдотройной $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-HfO}_2$ и псевдобинарной $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-HfO}_2$ системах. С учетом изоморфизма между гафнием и цирконием, с одной стороны, ниобием и танталом – с другой для обоснования выбора исследуемых составов вместо системы $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-HfO}_2$ привлекали системы $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-HfO}_2$, для которых диаграммы фазовых превращений известны. На рис. 3.9 представлены диаграммы состояния в псевдобинарных системах $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ [242], $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$ [243], $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ [244] и $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-HfO}_2$ [245], а также линии постоянных составов I и II, которые служили опорой при выборе составов композиций для проведения исследований.

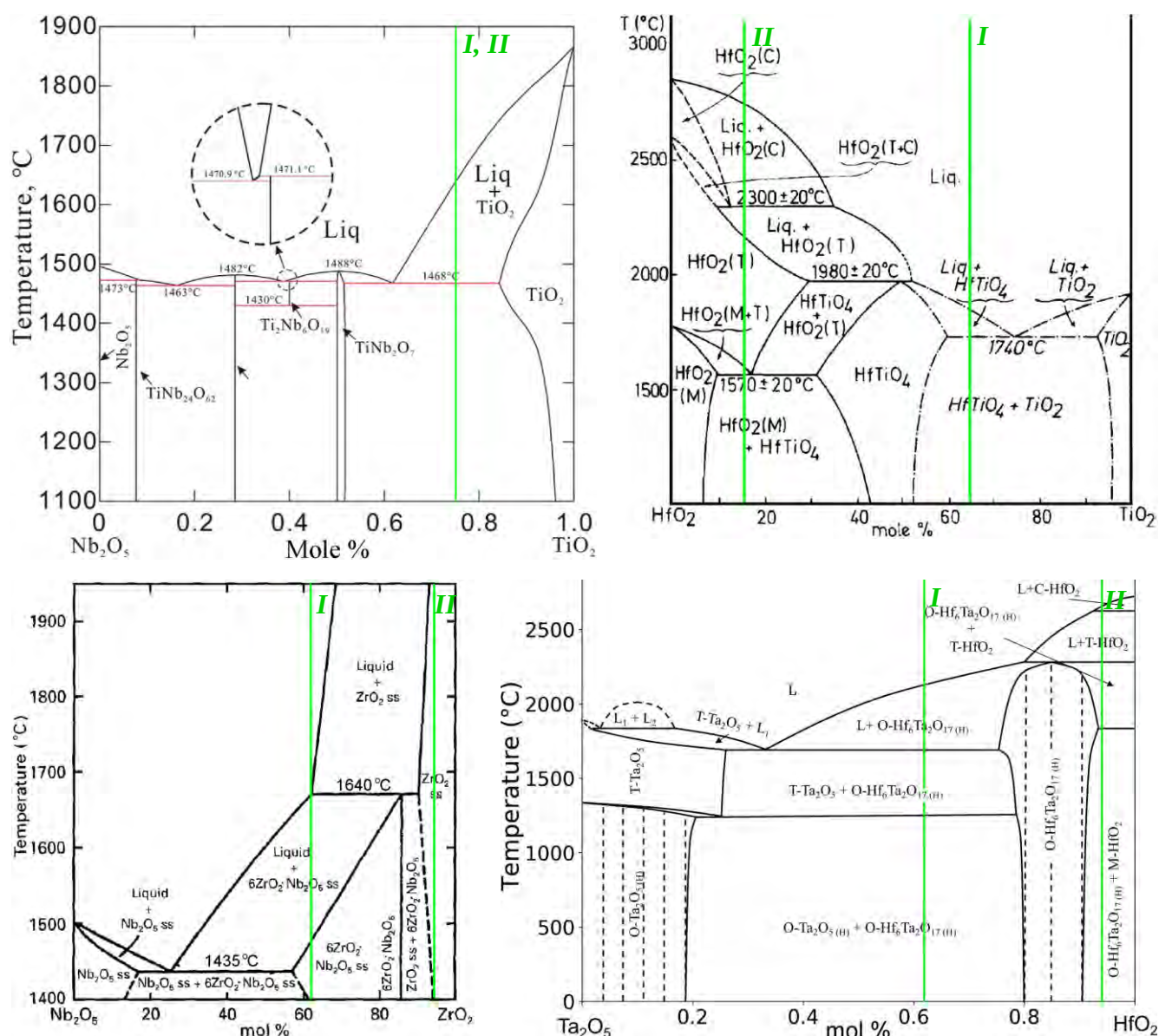


Рис. 3.9. Диаграммы фазовых превращений в псевдобинарных системах $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ [242], $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$ [243], $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ [244], $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-HfO}_2$ [245] и линии постоянных составов I и II

Выбор экспериментального состава реакционной смеси для получения жаростойкой матрицы УККМ обусловлен потребной долей оксидов ($\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2 / \text{HfO}_2 = 18 / 52 / 30$ мол. %)

в структуре пленки, формирующейся при окислении. Предполагали, что рациональное соотношение между относительно легкоплавкими ($\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$, TiNb_2O_7) и тугоплавкими (HfTiO_4 , $\text{Hf}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$, HfO_2) фазами позволит одновременно обеспечить высокие залечивающие свойства оксидной пленки и эффективное сопротивление эрозионному уносу и абляции в скоростном потоке газов. Указанное соотношение между оксидами Nb_2O_5 / TiO_2 / HfO_2 отвечает составу I, отмеченному на диаграммах фазовых превращений (рис. 3.9). Также считали, что по мере увеличения времени эксплуатации УККМ оксидная пленка будет эволюционировать в сторону повышения тугоплавкости, что связано с процессами испарения и механического уноса относительно легкоплавких ее компонентов под действием высоких температур и скоростного потока.

Экспериментальный состав реакционной смеси (для УККМ состава I) и расчетный состав продуктов взаимодействия между компонентами приведены в табл. 3.3. При выполнении расчетов опирались на результаты модельного эксперимента в реакционной системе $\text{Hf-Nb-B}_4\text{C-C}$ (раздел 3.2), для приготовления которой использовали порошки аналогичной дисперсности, что и в настоящем исследовании. Расчеты выполняли по уравнениям химических реакций (3.2), (3.4) и (3.14) с учетом карбидизации исходных металлов (Hf и Nb) по реакциям (3.5) и (3.6). Расчет мольных концентраций и соотношений между продуктами реакций (3.2), (3.4) и (3.14) осуществляли на основе результатов РФА (табл. 3.4).

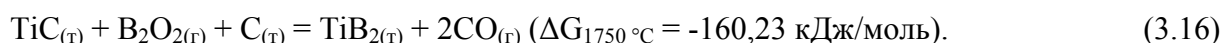
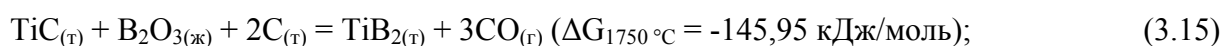
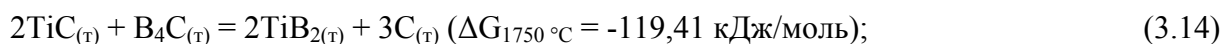


Табл. 3.3. Состав реакционной смеси (для УККМ состава I) и предполагаемой керамической композиции после взаимодействия компонентов в соответствии с уравнениями химических реакций (3.2), (3.4) и (3.14) с учетом карбидизации по реакциям (3.5) и (3.6)

Доля	Hf	Nb	B_4C	TiC	TiB_2	HfC	HfB ₂	NbC	NbB ₂	C
Исходная реакционная смесь										
вес. %	39,0	25,0	11,0	12,5	12,5	-	-	-	-	-
мол. %	20,3	25,0	18,5	19,3	16,9	-	-	-	-	-
Расчетный состав продуктов реакций после взаимодействия компонентов										
вес. %	-	-	9,7	6,2	16,9	27,0	11,6	19,6	5,5	3,5
мол. %	-	-	14,2	8,3	19,5	11,0	4,7	15,0	4,3	23,0
Расчетный состав продуктов реакций после взаимодействия компонентов без учета непрореагировавшего B_4C и элементарного углерода										
вес. %	-	-	0	7,2	20,1	30,2	13,4	21,8	7,3	0
мол. %	-	-	0	13,3	32,1	17,4	7,4	23,0	6,8	0

Табл. 3.4. Фазовый состав матрицы полученного УККМ (состав I, ТДМФСН) по данным РФА

Фаза		HfC	HfB ₂	NbC	NbB ₂	TiC	TiB ₂	SiC
Пространственная группа		Fm-3m	P6/mmm	Fm-3m	P6/mmm	Fm-3m	P6/mmm	F-43m
Номер карточки ICDD		030-65-8750	010-89-3651	010-70-8416	010-75-9205	030-65-0966	010-85-2083	010-75-0254
Доля фазы, вес. %		33,6	13,8	19,4	6,0	7,3	19,9	следы
Доля фазы, мол. %		19,8	7,8	20,7	5,9	13,7	32,1	следы
Параметры ячейки: расчетные (для эталона), Å	<i>a</i>	4,6281 (4,62)	3,137 (3,139)	4,4711 (4,4686)	3,109 (3,10762)	4,328 (4,35)	3,033 (3,0292)	- (4,358)
	<i>c</i>	-	3,474 (3,473)	-	3,280 (3,28444)	-	3,233 (3,2284)	-
Плотность, г/см ³		12,832	11,212	7,81	6,88	4,834	4,5	3,218

Методика изготовления образцов жаростойкого УККМ на основе ТДМФСН приведена в разделе 2.2.2. В соответствии с ней получена опытная партия плоских образцов УККМ (состав I, ТДМФСН) размером 150×95×8 мм в количестве 5 шт. Далее посредством резки алмазным кругом и сверления трубчатым алмазным сверлом из них получены образцы для последующих экспериментальных и исследовательских работ.

Средний привес образцов на стадии пироуплотнения составил 11-12 вес. %, что эквивалентно содержанию ПУ в структуре УККМ на уровне 9-10 вес. %.

В табл. 3.4 представлены результаты РФА изготовленного УККМ. Дифрактограмма с расшифровкой брэгговских рефлексов приведена на рис. 3.10. Основными фазами в составе синтезированной керамической части матрицы являются карбиды HfC, NbC и TiC в кубической сингонии, а также дибориды TiB₂, HfB₂ и NbB₂ в гексагональной модификации. Кроме того, по линии фона констатируется присутствие в структуре аморфного углерода (влияние на профиль в области углов $2\theta = 24-27$ и $41-46^\circ$) и следов карбида кремния β -SiC в кубической модификации (влияние на профиль в области $2\theta = 35,7^\circ$). Методом РФА фазу В₄С на основе легких элементов невозможно идентифицировать на фоне тяжелых фаз с гафнием и ниобием из-за существенного различия в коэффициенте линейного ослабления рентгеновского излучения. Это обстоятельство вместе с высокой степенью гетерофазности композита осложняет проведение количественного анализа. Изменение параметров решеток в синтезированных фазах в сравнении с эталонными значениями (табл. 3.4) свидетельствует об их допировании разнородными катионами и/или о незначительном отклонении химического состава фаз от стехиометрии. Это хорошо коррелирует с данными локального анализа методом ЭДС.

Сравнительный анализ фазового состава синтезированной керамической части матрицы композита (табл. 3.4) с расчетным составом без учета непрореагировавшего В₄С и элементарного углерода (табл. 3.3) показывает хорошее соответствие между полученными

результатами. Это подтверждает правильность установленного маршрута взаимодействия реагентов в технологическом процессе изготовления УККМ.

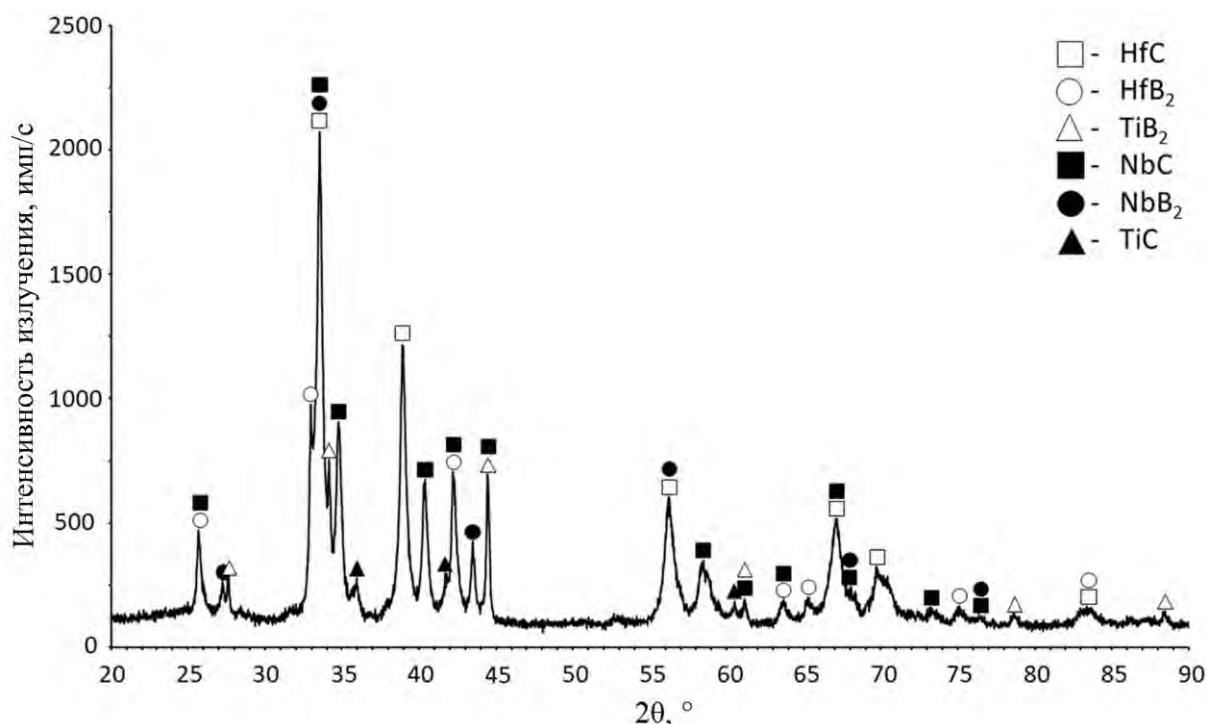
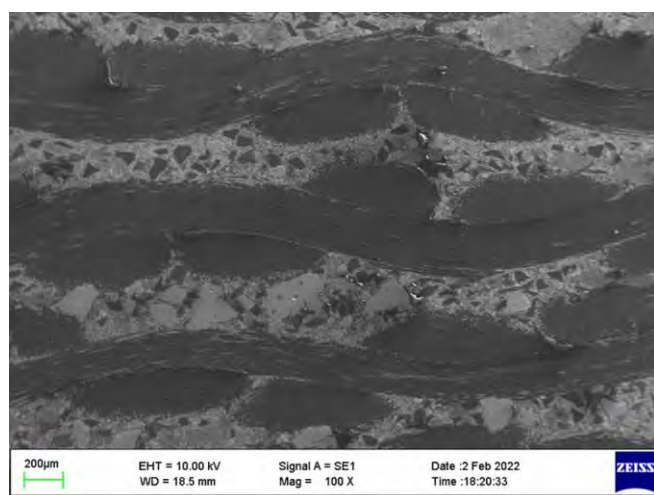


Рис. 3.10. Типичная дифрактограмма полученного УККМ (состав I, ТДМФСН)

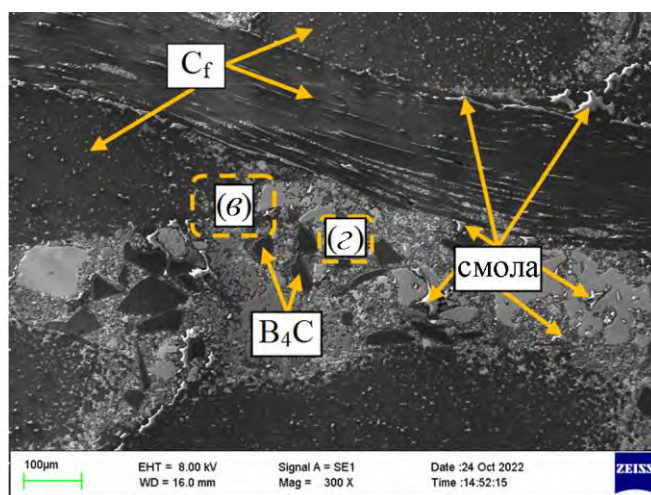
На рис. 3.11 приведены микроструктуры поперечного сечения полученного УККМ. Его структура представлена чередующимися слоями углеродной ткани толщиной $\sim 0,4$ мм, разделенными относительно компактными слоями матрицы толщиной $\sim 0,3$ мм (рис. 3.11, а, б). Смола, отмеченная на рис. 3.11, б, в, относится к технологии изготовления шлифов.

Матрица главным образом представлена фрагментарно спеченными полиэдрическими частицами синтезированных карбидов HfC, NbC, боридов HfB₂, NbB₂, первичных фаз TiC, TiB₂ и B₄C (рис. 3.11, б, в, г). Размеры частиц вторичных фаз коррелируют с дисперсностью исходных металлических порошков, используемых при приготовлении реакционной смеси. Так, средние размеры частиц HfC и HfB₂ составляют 2-4 мкм, размеры частиц NbC варьируются от 10-12 до 55-60 мкм, а частиц NbB₂ – от 3-4 до 8-9 мкм. Морфология частиц TiC и TiB₂ идентична используемым исходным порошкам. Присутствие в структуре первичных частиц B₄C указывает на неполную конверсию реагентов при синтезе *in situ*. Уменьшение их размеров в среднем с 63-80 до 30-40 мкм (в отдельных случаях – вплоть до 10-15 мкм и ниже) свидетельствует о значительной степени их расхода. В целом все отмеченные частицы относительно равномерно распределены по объему матрицы. Частицы фазы HfB₂ преимущественно сосредоточены в окрестности частиц B₄C (рис. 3.11, в). В пространстве между частицами и между отдельными монофиламентами волокон содержится пироуглерод (ПУ) (рис. 3.11, в, г, е).

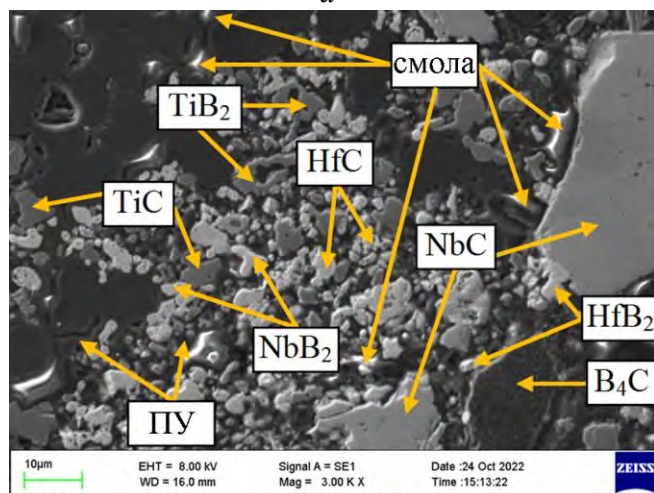
При детальном рассмотрении монофиламентов углеродных волокон (рис. 3.11, *д, е*) не обнаружены следы их структурной деградации и карбидизации. В межфиламентном пространстве, частично заполненном пироуглеродом, отмечается наличие пор (рис. 3.11, *д, е*) либо дисперсных частиц вторичных фаз (рис. 3.11, *б, е*), преимущественно HfC и NbC. Отдельных частиц SiC по результатам СЭМ и ЭДС исследований не обнаружено. Однако данные элементного картирования структуры в характеристическом рентгеновском излучении $SiK\alpha$ и $CK\alpha$ указывают на присутствие следов SiC как в межфиламентном пространстве, так и в объеме матричной структуры. Исследований с привлечением методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения не проводили. В целом структура полученного УККМ характеризуется наличием значительного количества макропор и несплошностей. Преобладающее большинство пор являются открытыми, о чем свидетельствует проникновение фенольной смолы в объем композита при пробоподготовке (рис. 3.11, *б, в*). Доля закрытых пор в структуре относительно мала, размер их варьируется в пределах от 1 до 10 мкм с превалированием в диапазоне 2-4 мкм (рис. 3.11, *ж, з*).



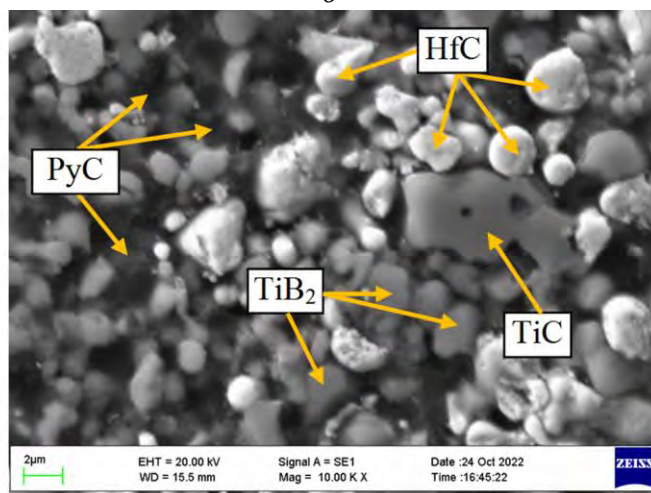
а



б



в



г

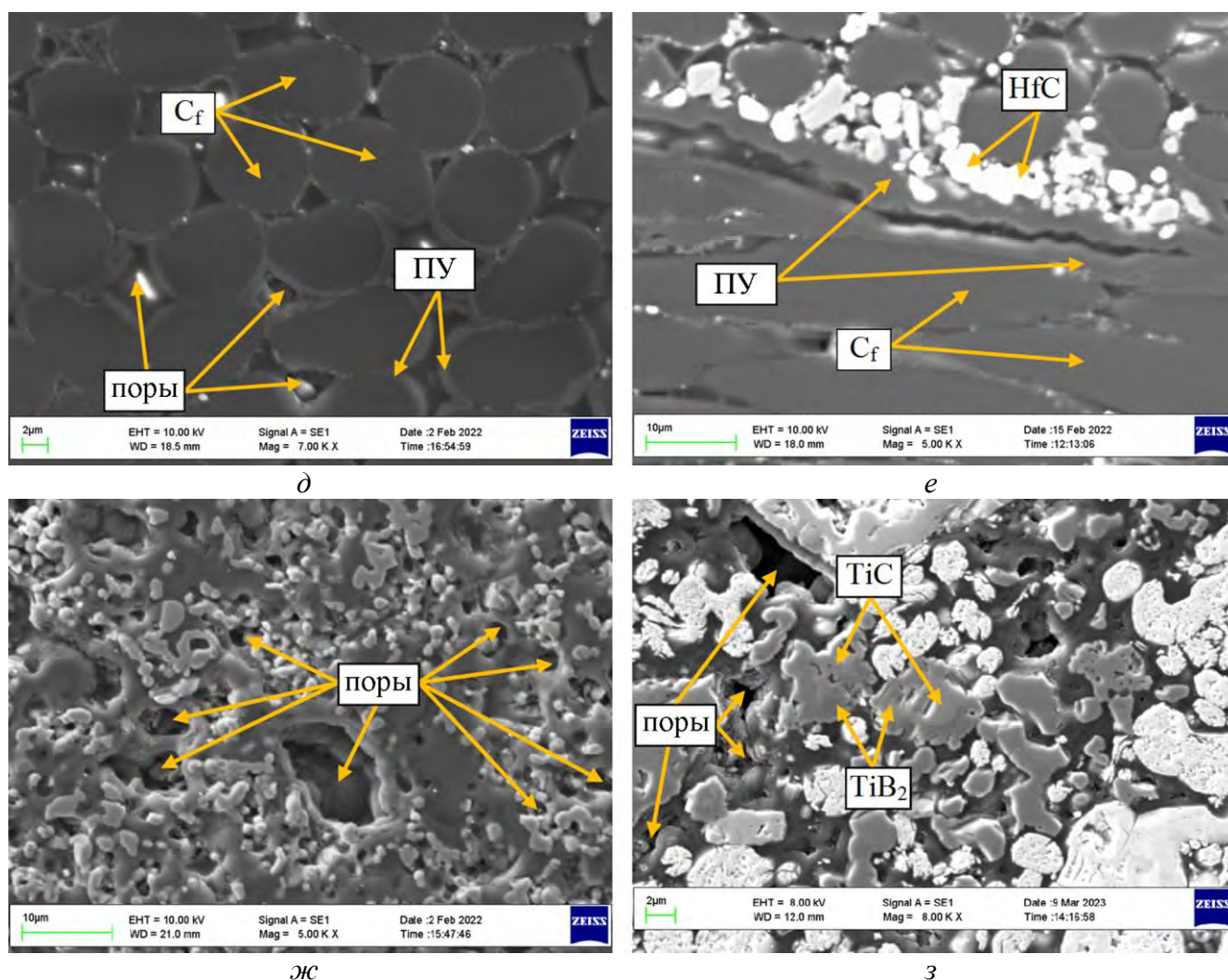


Рис. 3.11. Микроструктуры поперечного сечения полученного УККМ (состав I, ТДМФСН):
 (а) – $\times 100$; (б) – $\times 300$; (в) – $\times 3000$; (г) – $\times 10000$; (д) – $\times 7000$; (е, ж) – $\times 5000$; (з) – $\times 8000$

Значения открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей УККМ (состав I, ТДМФСН), определенные методом гидростатического взвешивания на образцах с размерами $8 \times 8 \times 8$ мм, составили 18-22 %, 2,25-2,29 и 2,79-2,91 г/см³ соответственно.

По результатам испытаний образцов размером $95 \times 9 \times 8$ мм на трехточечный поперечный изгиб значения предела прочности и модуля упругости составили 27,1-28,5 МПа и 7,6-8,0 ГПа соответственно, а максимальный прогиб и предельные деформации – 0,514-0,578 мм и 0,8-0,9 %. Типичный пример экспериментальной диаграммы в координатах напряжение-деформация и фотография внешнего вида образца после испытания представлены на рис. 3.12.

Разрушение образцов начиналось с образования трещин в области сжатия (со стороны нагружающего пуансона) и далее сопровождалось межслоевым расслоением. Деламинация характерна для 2D армированных композитов со слоистой структурой. Низкие значения механических характеристик, прежде всего, связаны со значительной несплошностью структуры полученного УККМ, вызванной наличием множества макропор. Реализация

деламинации, как наиболее опасного типа разрушения композитов, объясняется отсутствием объемной прошивки слоистой структуры и ослаблением контактного взаимодействия между углеродными волокнами и гетерофазной матрицей из-за образования пор.

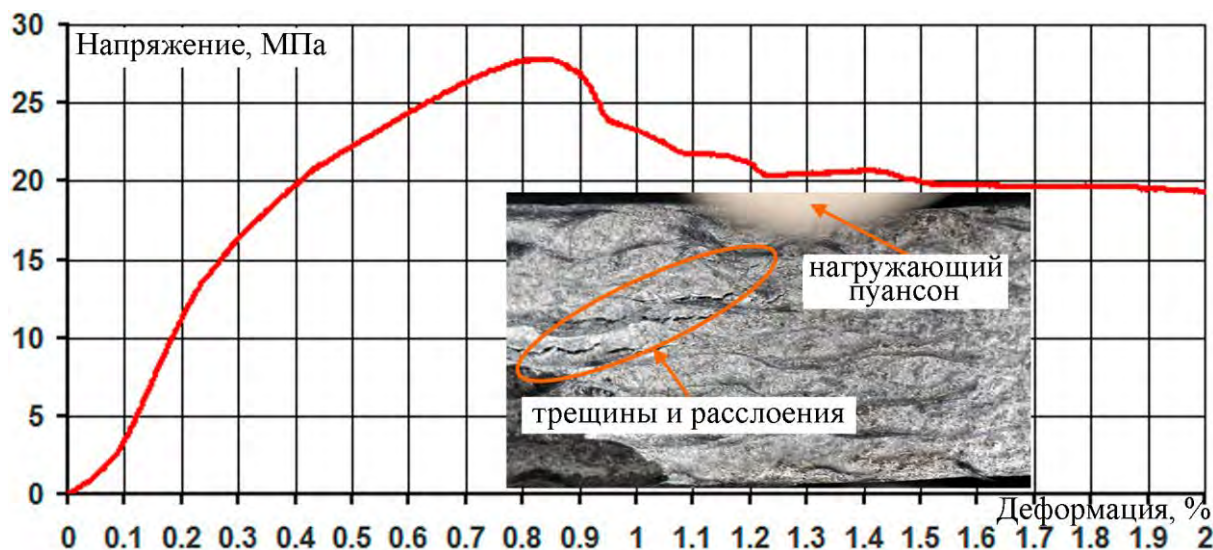


Рис. 3.12. Типичная диаграмма деформирования по результатам испытания на трехточечный поперечный изгиб образца УККМ (состав I, ТДМФСН) и его внешний вид

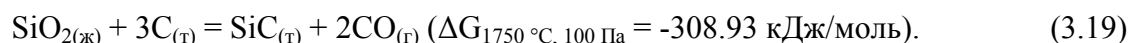
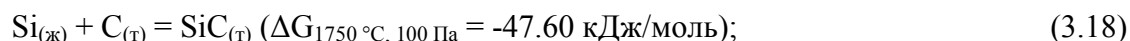
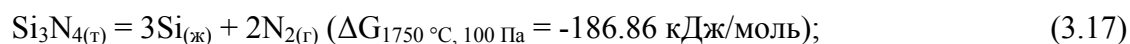
3.4.2. Анализ причин высокой пористости УККМ на основе ТДМФСН

Для выявления причин образования макропор в структуре УККМ проводили дополнительное исследование термической деструкции ТДМФСН, используемого в качестве связующего при приготовлении препрега, по режимам, соответствующим стадиям пиролиза и ВТО заготовок. Установлено, что выход неорганического остатка ТДМФСН после пиролиза в среде гелия при температуре 900 °С и атмосферном давлении составляет 65-66 вес. %. По данным РФА остаток представлен фазами: β -SiC в кубической модификации (номер карточки ICDD 010-74-2307), SiO_2 в форме β -кristобалита с кубической решеткой (номер карточки ICDD 010-71-6246), аморфным углеродом (наличие диффузных максимумов на дифрактограмме в области углов $2\theta = 17-25$ и $60-80^\circ$) и аморфным Si_3N_4 (влияние на профиль в области $2\theta = 26-28^\circ$).

Выход пиролизного остатка ТДМФСН после 30-ти минутной изотермы при температуре 1750 °С и давлении разрежения аргона ~ 100 Па составляет 26-28 вес. %. По данным РФА остаток представлен фазами: β -SiC (ориентировочно 90-91 вес. %) с кубической решеткой (номер карточки ICDD 010-75-0254) и аморфным углеродом (ориентировочно 9-10 вес. %) (наличие диффузных максимумов в области углов $2\theta = 21-27$, $41-46$ и $76-82^\circ$).

Анализ имеющейся в литературе информации в совокупности с полученными данными и результатами структурных исследований УККМ, приведенными в разделе 3.4.1, позволили

заклучить следующее. При температурах свыше 1500 °С в условиях пониженного давления Si₃N₄ теряет термодинамическую устойчивость и диссоциирует по реакции (3.17) с образованием кремния и газообразного азота. В процессе ВТО заготовок наряду с синтезом целевых фаз отмечается взаимодействие между Si, SiO₂ и углеродом по реакциям (3.18) и (3.19), приводящее к образованию фазы β-SiC и монооксида углерода. В качестве примера ниже представлены результаты расчетов изобарно-изотермического потенциала реакций (3.17)-(3.19) при 1750 °С и остаточном давлении 100 Па:



Потеря массы заготовок на этой стадии технологического передела композита составляет 25-26 вес. % и сопровождается увеличением открытой пористости до 40-42 % и, как следствие, значительным снижением сплошности формируемой структуры. Рост общей пористости тормозит процессы спекания, препятствуя консолидации структурных составляющих. Последующее осаждение углерода из газовой фазы на стадии объемного пироуплотнения способствует снижению пористости структуры и увеличению контактного взаимодействия между углеродными волокнами и матрицей.

Таким образом, существенным недостатком применения ТДМФСН в качестве связующего является образование пор при диссоциации Si₃N₄ на стадии ВТО в технологическом процессе производства УККМ, что приводит к росту пористости на 20-25 %. Это обстоятельство может быть использовано при целенаправленном получении пористых УККМ, например, теплоизоляционного назначения. Снижение пористости возможно за счет увеличения доли пироуглерода в составе матрицы, осаждаемого на стадии объемного пироуплотнения заготовок. При этом жаростойкость и теплоизоляционные свойства УККМ будут снижаться.

3.4.3. Реакционное взаимодействие в системе Hf-Nb-B₄C-C-TiC-TiB₂

Комплексный анализ полученных экспериментальных данных, включая данные модельного синтеза в системе Hf-Nb-B₄C-C (раздел 3.2), результатов структурных исследований и термодинамических расчетов позволили заключить следующее. Образование аморфного углерода на стадии пиролиза ТДМФСН приводит к карбидизации Hf и Nb в соответствии с реакциями (3.5) и (3.6). При этом частицы B₄C не расходуются. На стадии ВТО открывается возможность для борирования карбидов HfC, NbC и TiC бором из B₄C по реакциям (3.2), (3.4) и (3.14) соответственно. Движущей силой этих процессов является снижение

свободной энергии системы. Кинетика взаимодействия и полнота конверсии определяются дисперсностью реагентов и режимом термической обработки (температура, остаточное давление, время). Если степень превращения по компонентам не достигает 100 %, то в ряде областей отмечается образование структур типа ядра в оболочке. Например, рис. 3.11, з иллюстрирует формирование зерен, представленных ядром из TiC в оболочке из TiB₂.

Вероятным маршрутом образования боридов из рассматриваемых карбидов является взаимодействие в соответствии с эндотермическими реакциями (3.7)-(3.10), (3.15) и (3.16). При этом перенос борсодержащего реагента до поверхности карбидов возможен через жидкую фазу (B₂O₃) или газ (B₂O₂).

Присутствие в реакционной системе некоторого количества оксида бора B₂O₃ связано с наличием оксидных пленок на поверхности исходных частиц B₄C и TiB₂. Также оксид бора синтезируется в ходе взаимодействия между оксидными фазами (примеси в исходных порошках, оксидные пленки на поверхности частиц, в том числе образованные в результате окисления остаточным кислородом) и B₄C по реакциям типа (3.11), где Me – Hf, Nb, Ti.

Генерация газообразного субоксида бора B₂O₂ возможна в результате восстановления оксида бора B₂O₃ и в ходе взаимодействия между оксидами MeO₂ и B₄C по реакциям (3.12) и (3.13) соответственно (Me – Hf, Nb, Ti), а также в результате испарения B₂O₃. По данным масс-спектрометрических измерений, представленных в [233], пар над расплавом B₂O_{3(ж)} содержит не только оксид B₂O_{3(г)}, но и субоксиды B₂O_{2(г)}, BO_{2(г)}, BO_(г).

Таким образом, матрица полученного УККМ является комбинированной. Она представлена частично спеченной керамикой в системе HfC-HfB₂-TiC-TiB₂-NbC-NbB₂-B₄C, пиролизическим углеродом и фазами пиролизного остатка связующего – карбидом кремния SiC и аморфным углеродом. Доля фазы SiC в составе композита по нашим оценкам составляет не более 8-9 вес. %.

3.4.4. Результаты огневых испытаний УККМ в скоростном потоке воздушной плазмы (внешняя задача). Эксплуатационные и функциональные свойства УККМ

Методика проведения огневых экспериментов, моделирующих внешнюю задачу аэродинамики и теплопереноса, изложена в разделе 2.5.1. Четыре образца диаметром 30 мм и толщиной 8 мм из полученного УККМ испытывали в условиях аэрогазодинамического обтекания и ступенчатого нагрева скоростным потоком воздушной плазмы по идентичным режимам. Типичные результаты одного из огневого эксперимента представлены на рис. 3.13, а, включая изображение лицевой поверхности образца после испытаний.

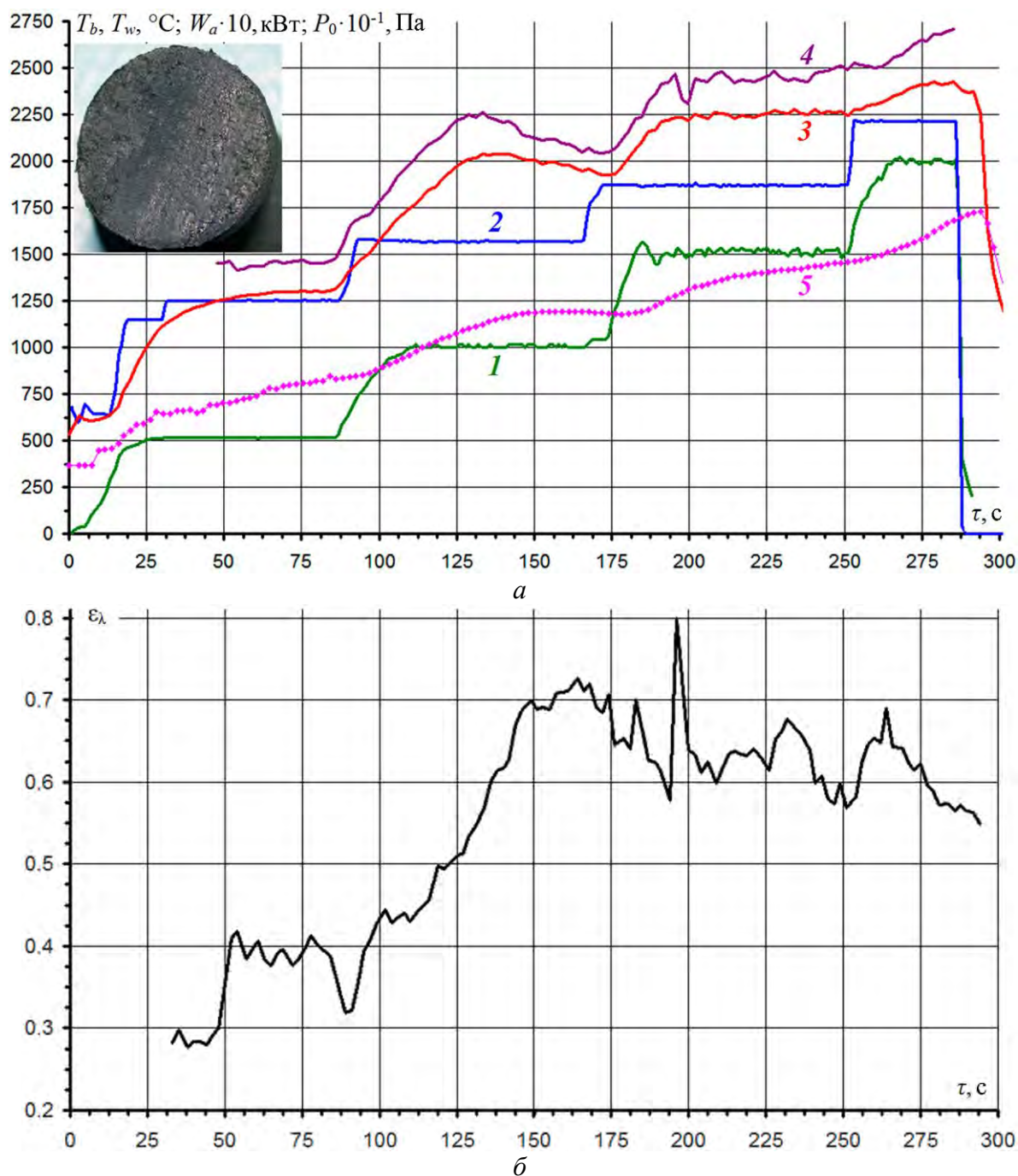


Рис. 3.13. Результаты огневых испытаний образца УККМ (состав I, ТДМФСН): (а) – изменение параметров режима во времени и типичный внешний вид лицевой поверхности после эксперимента; (б) – изменение спектральной излучательной способности ε_λ на длине волны $\lambda = 890$ нм. 1 – давление в форкамере подогревателя P_0 ; 2 – мощность анодного питания генератора плазмотрона W_a ; 3, 5 – яркостная температура T_b в критической точке на лицевой и тыльной поверхностях соответственно; 4 – термодинамическая температура T_w в критической точке на лицевой поверхности

Давление в форкамере подогревателя P_0 (кривая 1) изменяли от 5 до 20 кПа через каждые 5 кПа, а мощность анодного питания генератора плазмотрона W_a (кривая 2) – от 124 до

220 кВт через каждые 32 кВт. Выдержка на каждой ступени составляла 60 с кроме последней, на которой она была ограничена до 25 с. При этом яркостная температура T_b в критической точке лицевой поверхности образца (кривая 3) ступенчато изменялась в диапазоне от 1250 до 2400 °С. Вместе с тем тыльная поверхность образца не нагревалась выше $T_b = 1750$ °С (кривая 5). Это свидетельствует о высоких термобарьерных свойствах полученного композита. Общее время каждого огневого эксперимента составило ~ 290 с.

На рис. 3.13, б приведено типичное изменение спектральной излучательной способности лицевой поверхности образца ϵ_λ на длине волны $\lambda = 890$ нм в процессе испытаний. Расчет проводили по данным спектрометрических измерений (раздел 2.5.4). Увеличение ϵ_λ в диапазоне от 0,3-0,4 до 0,7-0,73 в течение первых 160 секунд эксперимента связано с ростом дефектности формируемой оксидной пленки из-за интенсивного выделения газообразных продуктов окисления. Несплошность структуры пленки, повышение пористости и шероховатости приводят к росту доли излучаемого теплового потока. Последующее снижение ϵ_λ до значений 0,55-0,6 на заключительной стадии эксперимента связано с повышением сплошности структуры оксидной пленки в результате частичного залечивания дефектов фазами, пребывающими в вязко-текучем состоянии.

Изменение термодинамической (истинной) температуры T_w в критической точке лицевой поверхности образца с учетом ϵ_λ представлено на кривой 4 (рис. 3.13, а). Видно, что в процессе газодинамического эксперимента T_w ступенчато изменялась в диапазоне от 1400 до 2700 °С.

В целом по всем четырем образцам УККМ установлена хорошая воспроизводимость опытных данных. Это свидетельствует об идентичности физико-химических процессов, происходящих при взаимодействии композита с воздушной плазмой, и о малой величине случайных ошибок. Средние скорости линейного уноса и потери массы образцами за все время огневого эксперимента по данному режиму составили 6,0-6,6 мкм/с и 5,78-6,66 мг/с соответственно (раздел 2.5.3). Полученные данные по изменению яркостной температуры на лицевой и тыльной поверхностях образцов позволили провести оценку величины коэффициента теплопроводности УККМ вместе со сформировавшейся оксидной пленкой – 0,28-0,29 Вт/(м·К) при $T_w \sim 2400$ °С (раздел 2.5.6).

Константа скорости совместной гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода при $T_w \sim 2400$ °С составила $K_w \approx 34$ м/с (раздел 2.5.5). Это позволяет отнести УККМ (состав I, ТДМФСН) к высококаталитическим материалам наряду с керамиками и оксидными пленками в системах ZrO_2 , ZrO_2 - Y_2O_3 и HfO_2 ($K_w = 32,5$ -33 м/с [223]). Высокое значение K_w для исследуемого УККМ обусловлено значительной гетерогенностью структуры формируемой оксидной пленки, что приводит к увеличению числа активных центров на поверхности, на которых происходит рекомбинация атомов и ионов потока [246].

3.4.5. Результаты структурных исследований УККМ после огневых испытаний

В табл. 3.5 представлены результаты РФА лицевой поверхности УККМ после огневого эксперимента в скоростном потоке воздушной плазмы по режиму, приведенному на рис. 3.13, а. Дифрактограмма с расшифровкой брэгговских рефлексов изображена на рис. 3.14.

Табл. 3.5. Фазовый состав наружной части лицевой поверхности УККМ (состав I, ТДМФСН) после огневого эксперимента в скоростном потоке воздушной плазмы по режиму, приведенному на рис. 3.13, а

Фаза		$Ti_{0,95}Nb_{0,95}O_4$	$Ti_2Nb_{10}O_{29}$	$HfTiO_4$	m-HfO ₂	c-HfO ₂	NbC	NbB ₂
Пространственная группа		P42/mnm	A2/m	Pbcn	P21/a	Fm-3m	Fm-3m	P6/mmm
Номер карточки ICDD		000-47-0024	000-13-0317	010-74-1287	000-34-0104	010-70-2831	030-65-8783	010-73-8107
Доля фазы, вес. %		25,3	68,5	3,3	1,8	1,1	следы	следы
Доля фазы, мол. %		63,3	23,7	5,8	4,4	2,8	следы	следы
Параметры ячейки: расчетные (для эталона)	a , Å	4,74 (4,7216)	15,58 (15,57)	4,822 (4,758)	5,079 (5,2851)	5,0768 (5,115)	- (4,428)	- (3,1083)
	b , Å	-	3,83 (3,814)	5,630 (5,610)	5,117 (5,1819)	-	-	-
	c , Å	3,044 (2,9969)	20,65 (20,54)	5,082 (5,072)	5,348 (5,1157)	-	-	- (3,2963)
	β , °	90	114,08 (113,68)	90	96,67 (99,259)	90	90	- ($\gamma = 120$)
Плотность, г/см ³		4,915	4,43	7,123	10,111	10,447	8,027	6,39

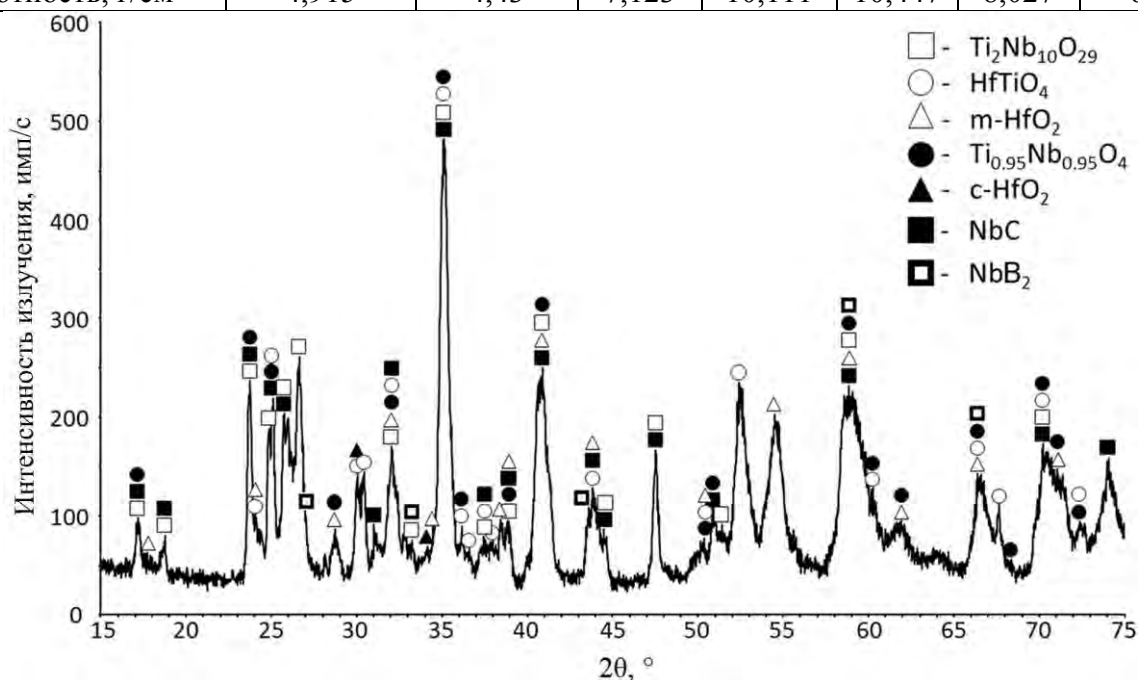


Рис. 3.14. Типичная дифрактограмма с лицевой поверхности УККМ (состав I, ТДМФСН) после огневого эксперимента в скоростном потоке воздушной плазмы по режиму, приведенному на рис. 3.13, а

Основными фазами в составе наружных слоев композита после абляции являются ниобат титана $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ в моноклинной сингонии, смешанный оксид $Ti_{0,95}Nb_{0,95}O_4$ с тетрагональной решеткой и титанат гафния $HfTiO_4$ в орторомбической модификации. Также зафиксирована незначительная доля оксида гафния с моноклинной $m-HfO_2$ и кубической $c-HfO_2$ решетками. Кроме того, в составе поверхностных слоев оксидной пленки присутствуют следы карбида NbC и диборида NbB_2 в кубической и гексагональной сингониях соответственно. Изменение параметров решеток в отмеченных фазах в сравнении с эталонными значениями (табл. 3.5) свидетельствует об их допировании разнородными катионами в результате образования смешанных твердых растворов. Это хорошо коррелирует с данными локального анализа методом ЭДС.

Установлено значительное возрастание полуширины рентгеновских рефлексов при увеличении угла дифракции (рис. 3.14). Такое поведение, прежде всего, характерно для кристаллической структуры слоистого типа с увеличивающейся по глубине степенью гетерогенности. На малых углах 2θ рентгеновские лучи проникают неглубоко (12-15 мкм) и охватывают лишь поверхностный оксидный слой. При росте углов 2θ проникновение падающего излучения увеличивается (до 20-25 мкм), что приводит к захвату дополнительных участков оксидной пленки, включающих кристаллы NbC и NbB_2 с малыми областями когерентного рассеивания. Фазовый состав, приведенный в табл. 3.5, следует рассматривать как интегральный. Он относится к наружной части оксидной пленки и объединяет информацию с различных ее участков (как из окрестности эпицентра воздействия плазмы, так и из периферийных областей).

На рис. 3.15 и 3.16 представлены микроструктуры поперечных шлифов с лицевой поверхности образца УККМ в окрестности критической точки (эпицентра воздействия потока) и вдали от нее (в периферийной зоне) соответственно. Здесь $z = 2 + 0,5y$. Смола, отмеченная на рис. 3.15, *a*, относится к технологии изготовления шлифов.

Методами СЭМ и ЭДС установлено, что при взаимодействии УККМ со скоростным потоком воздушной плазмы на его поверхности образуется гетерогенная оксидная пленка. Она представлена главным образом смешанными твердыми растворами $Hf_{1-x}Ti_xO_2$ и $(Ti_{1-x}Hf_x)_{1-y}Nb_yO_{2+0,5y}$ с широкими областями гомогенности, а также закапсулированными частицами карбидов и боридов. Толщина оксидного слоя варьируется от 0,8-1,2 мм (в окрестности критической точки) до 0,3-0,7 мм (вдали от эпицентра воздействия потока).

Оксидную пленку в эпицентре воздействия потока можно условно разделить на три подслоя – поверхностный, внутренний и граничащий с неокисленной частью композита. Они обозначены на рис. 3.15 как I, II и III соответственно.

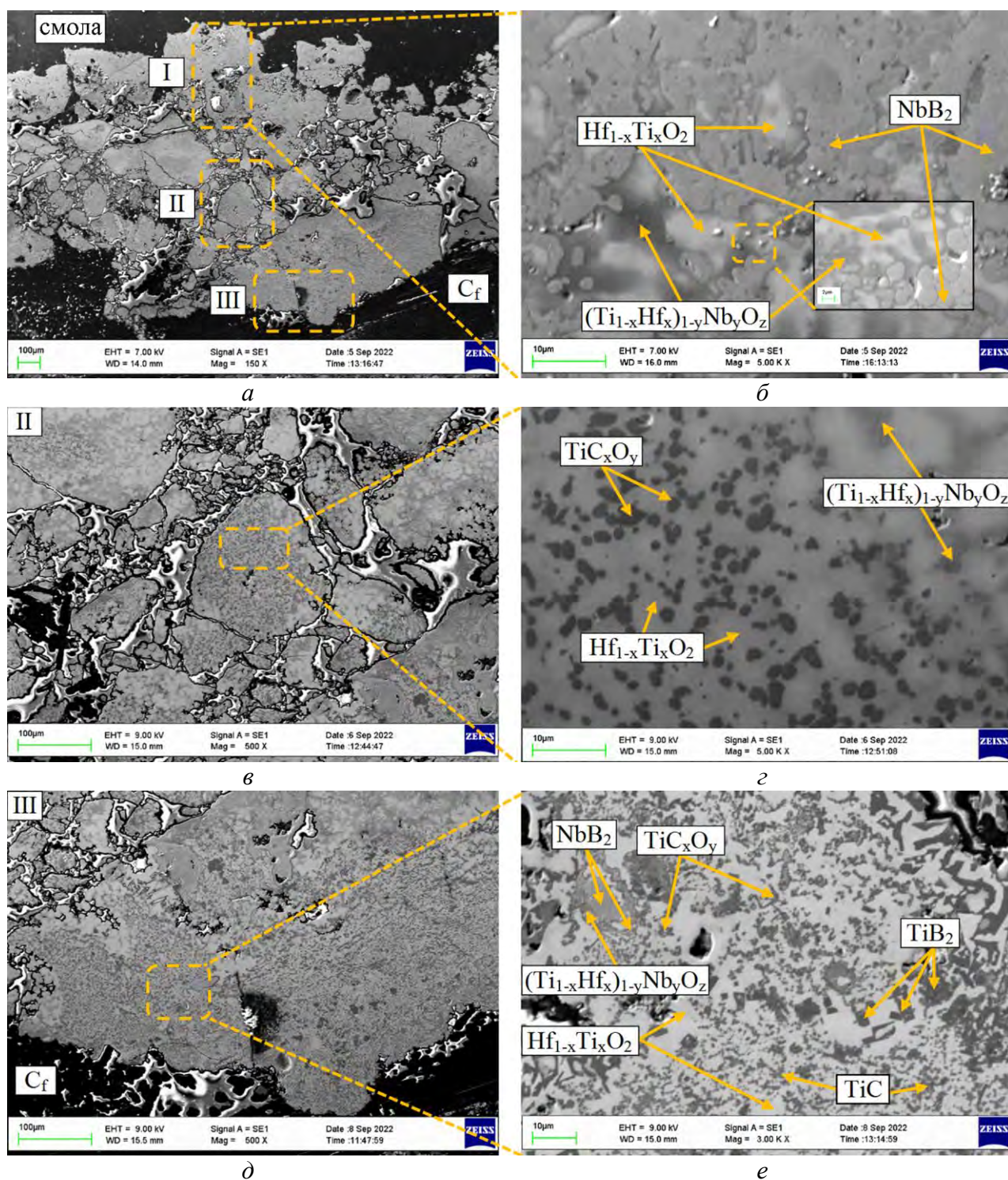


Рис. 3.15. Микроструктуры поперечного шлифа с лицевой поверхности образца УККМ (состав I, ТДМФСН) в окрестности эпицентра воздействия скоростного потока воздушной плазмы при различных увеличениях: (а) – $\times 150$; (б, в) – $\times 5000$; (в, д) – $\times 500$; (е) – $\times 3000$

Поверхностный слой I представлен матричной фазой $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0,3 \leq x \leq 0,5$) светлосерого цвета (рис. 3.15, б) с распределенными в ней дисперсными (размер от 3-5 до 8-10 мкм) частицами NbB_2 полиэдрической формы и их агломератами. На границах раздела между указанными фазами обнаруживаются более темные образования вида $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$

($0,1 \leq x \leq 0,2$, $y \sim 0,2$), создающие протяженные «шлейфы». Они свидетельствуют о процессах растворения между матричной фазой $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ и оксидом Nb_2O_5 , образующимся при окислении частиц NbB_2 и NbC . Слой содержит множество пор, каверн и следов от разорвавшихся газонаполненных пузырей. Это указывает на обильное газовыделение через фазы, пребывающие в вязко-текучем состоянии. Толщина слоя составляет около 500 мкм.

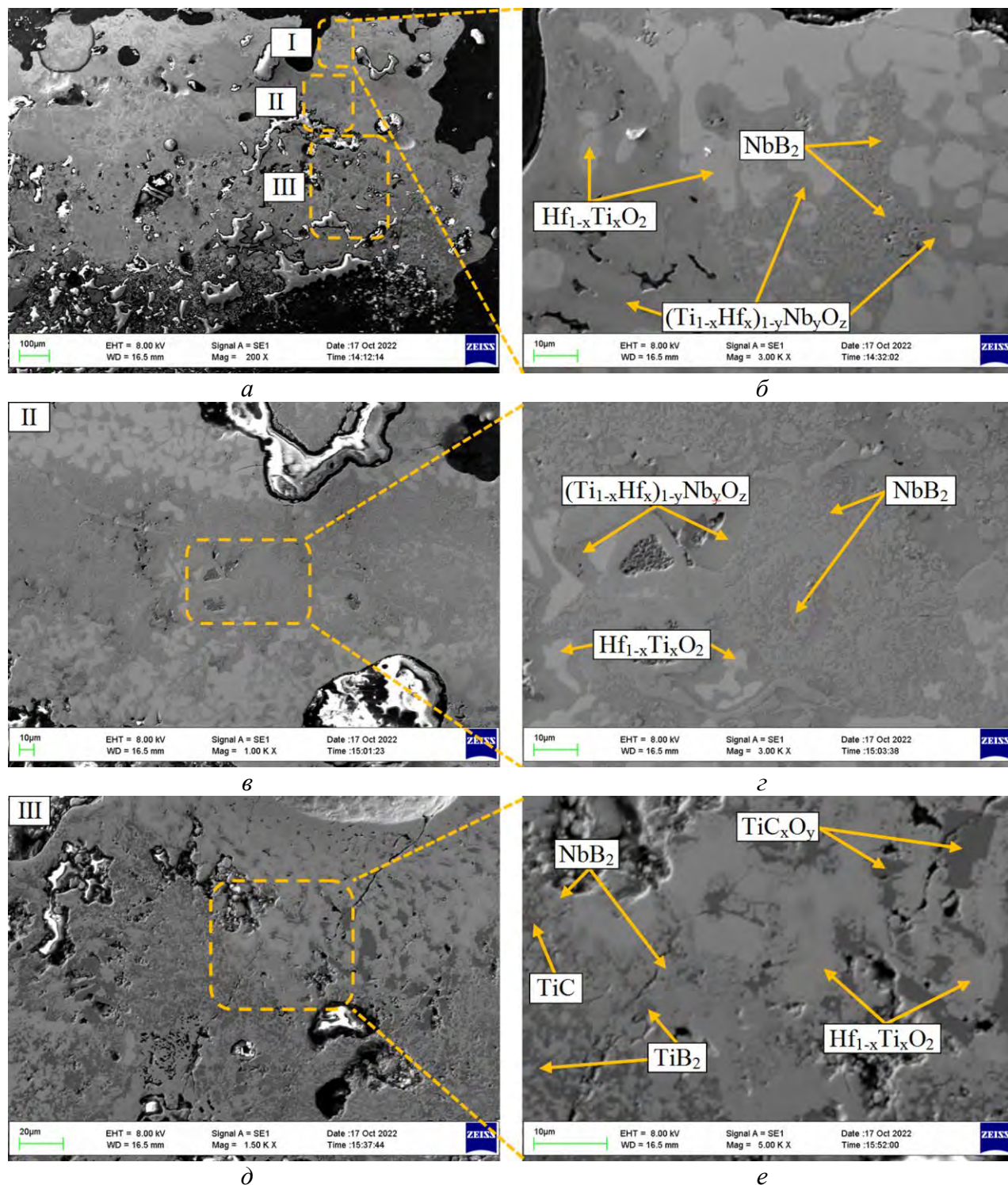


Рис. 3.16. Микроструктуры поперечного шлифа с лицевой поверхности образца УККМ (состав I, ТДМФСН) вдали от эпицентра воздействия скоростного потока воздушной плазмы при различных увеличениях: (а) – $\times 200$; (б, в) – $\times 3000$; (б) – $\times 1000$; (д) – $\times 1500$; (е) – $\times 5000$

Общий вид подслоя II приведен на рис. 3.15, в. Матричной фазой в нем, также как и в слое I, является раствор $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0,3 \leq x \leq 0,7$) светло-серого цвета с отдельными темно-серыми прослойками $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$, $y \sim 0,2$). В матрице относительно равномерно распределены частицы оксикарида титана TiC_xO_y размером 1-3 мкм (рис. 3.15, з). Их форма, близкая к сферической, свидетельствует о формировании через жидкую фазу. Толщина подслоя ~ 350 мкм.

Структура подслоя III (рис. 3.15, д, е) в целом схожа с подслоем II. Однако степень его гетерофазности существенно выше. Наряду с матрицей $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0,3 \leq x \leq 0,7$), прослойками $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$, $y \sim 0,2$) и дисперсными частицами TiC_xO_y округлой формы в нем содержатся дисперсные частицы TiC и NbB_2 полиэдрической формы, а также частицы TiB_2 в виде кристаллов правильной формы. Толщина подслоя ~ 300 мкм. Ниже расположена неокисленная часть композита.

Оксидная пленка вдали от эпицентра воздействия потока также характеризуется слоистым строением. Слои, как и ранее, можно условно подразделить на поверхностный, внутренний и граничащий с неокисленной частью композита – I, II и III соответственно (рис. 3.16, а). Матричной фазой в слоях I и II выступает смешанный раствор $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$, $y \sim 0,2-0,4$) темно серого цвета (рис. 3.16, б, з). В матрице расположены отдельные включения фазы $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0,3 \leq x \leq 0,7$) светло-серого цвета, дисперсные (размер от 3-5 до 8-10 мкм) частицы NbB_2 полиэдрической формы и их агломераты. По мере продвижения от поверхности вглубь пленки доля частиц NbB_2 возрастает, а включений $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, наоборот, снижается. Толщины слоев I и II составляют около 150 и 200 мкм соответственно.

Подслой III представлен матрицей $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0,3 \leq x \leq 0,7$) светло-серого цвета (рис. 3.16, д, е). В ней относительно равномерно распределены дисперсные частицы TiC и TiB_2 полиэдрической формы и отдельные включения фазы TiC_xO_y . Также слой характеризуется наличием дискретных образований вида $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$, $y \sim 0,2$), внутри которых содержатся частицы NbB_2 . Толщина подслоя $\sim 300-350$ мкм.

Ниже располагаются неокисленные компоненты матрицы и углеродные волокна. На границе с оксидным слоем отмечено незначительное снижение диаметра филаментов вследствие окисления.

На рис. 3.17 структура оксидной пленки в периферийной зоне представлена в виде отдельных рентгеновских карт распределения элементов и многослойного комбинированного изображения, созданного на основе совмещения электронного снимка и рентгеновских карт.

Видно, что наружный слой пленки в значительной степени обогащен ниобием и несколько обеднен титаном. Это главным образом связано с переносом на поверхность

легкоплавкого оксида Nb_2O_5 ($T_{\text{пл.}} = 1500 \pm 10^\circ\text{C}$) и образованием смешанного раствора вида $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$. Напротив, во внутренней части оксидной пленки наблюдается обеднение ниобием и обогащение титаном. Последнее обусловлено образованием весьма тугоплавкого твердого раствора $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, что замедляет перенос TiO_2 ($T_{\text{пл.}} = 1840 \pm 10^\circ\text{C}$) к поверхности и его испарение.

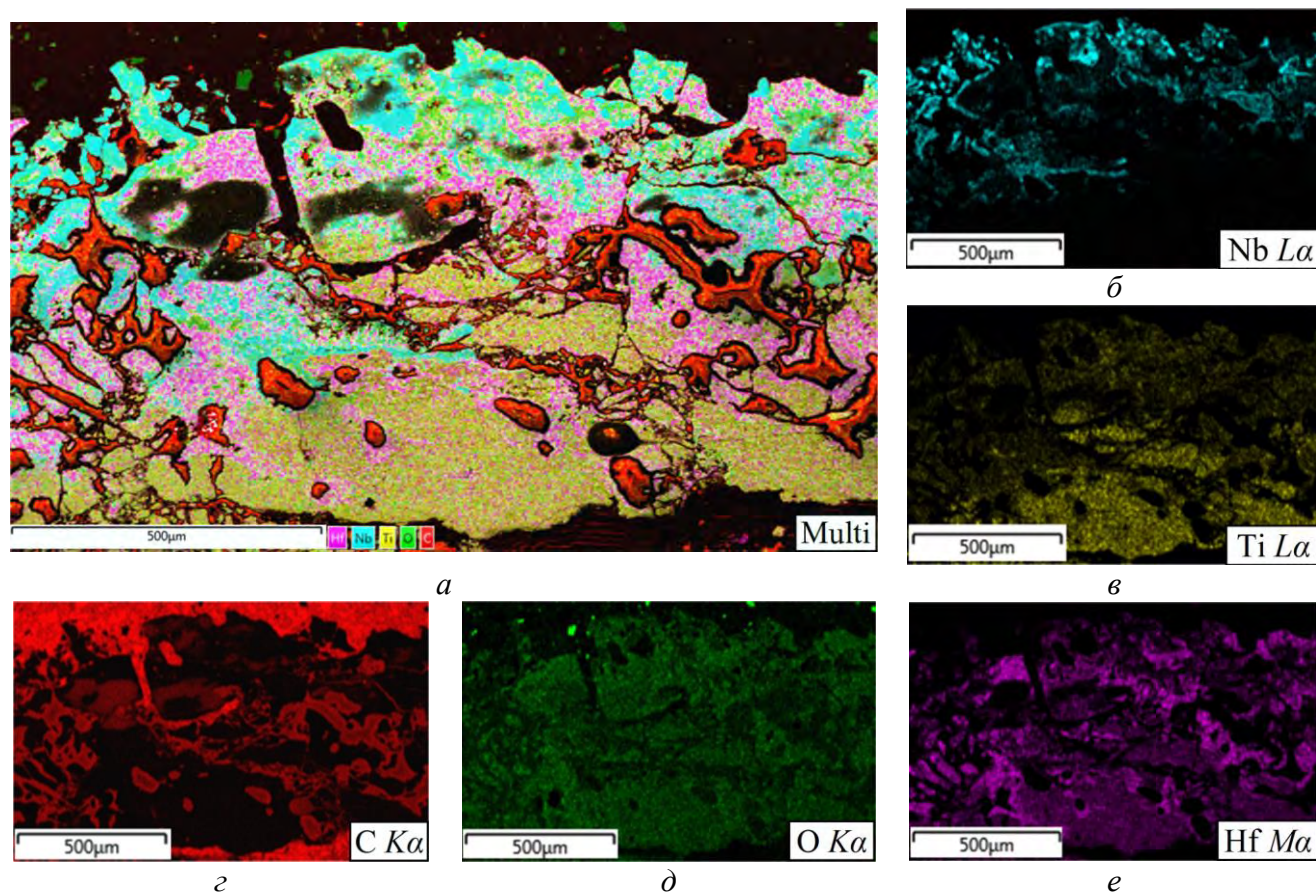


Рис. 3.17. Микроструктура поперечного шлифа с лицевой поверхности образца УККМ (состав I, ТДМФСН) вдали от эпицентра воздействия скоростного потока воздушной плазмы: (а) – комбинированное изображение; (б-е) – карты распределения элементов в характеристическом рентгеновском излучении: Nb La (б); Ti La (в); C Ka (г); O Ka (д); Hf Ma (е)

В целом менее интенсивный разогрев поверхности в периферийных областях в сравнении с окрестностью критической точки является причиной снижения скорости испарения оксидов ниобия и титана. Это приводит к увеличению доли фазы $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ в составе оксидной пленки. Пребывая в вязко-текучем состоянии, она заполняет собой дефекты оксидного слоя, снижая его газопроницаемость. По мере роста рабочей температуры наряду с испарением интенсифицируется механический унос массы (главным образом фазы $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$) скоростным потоком воздушной плазмы. Это приводит к локальным оголениям нижерасположенных участков, представленных преимущественно более тугоплавкой фазой $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$. Данную фазу следует рассматривать как каркасообразующую.

Увеличение ее доли в составе оксидной пленки способствует повышению общей стойкости к эрозионному уносу и абляции.

Представленные данные хорошо коррелируют с результатами СЭМ и ЭДС исследований, выполненных непосредственно с лицевой поверхности УККМ после огневого эксперимента. Морфология наружной части оксидной пленки в эпицентре воздействия потока характеризуется высокой степенью шероховатости, наличием многочисленных кратеров диаметром до 100-200 мкм, каверн и макропор (рис. 3.18, *а, б*). Структура имеет явно выраженное слоистое строение. Наружная часть пленки представлена фазами, близкими по составу к Nb_2O_5 и $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$. Морфология напоминает застывшую во время кипения поверхность, покрытую множеством каплевидных образований. Ниже располагается подслоя на базе твердого раствора $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$, $y \sim 0,2-0,8$) с широкой областью гомогенности. Еще глубже находится подслоя на основе фазы $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0,4 \leq x \leq 0,6$), являющейся своего рода каркасообразующей.

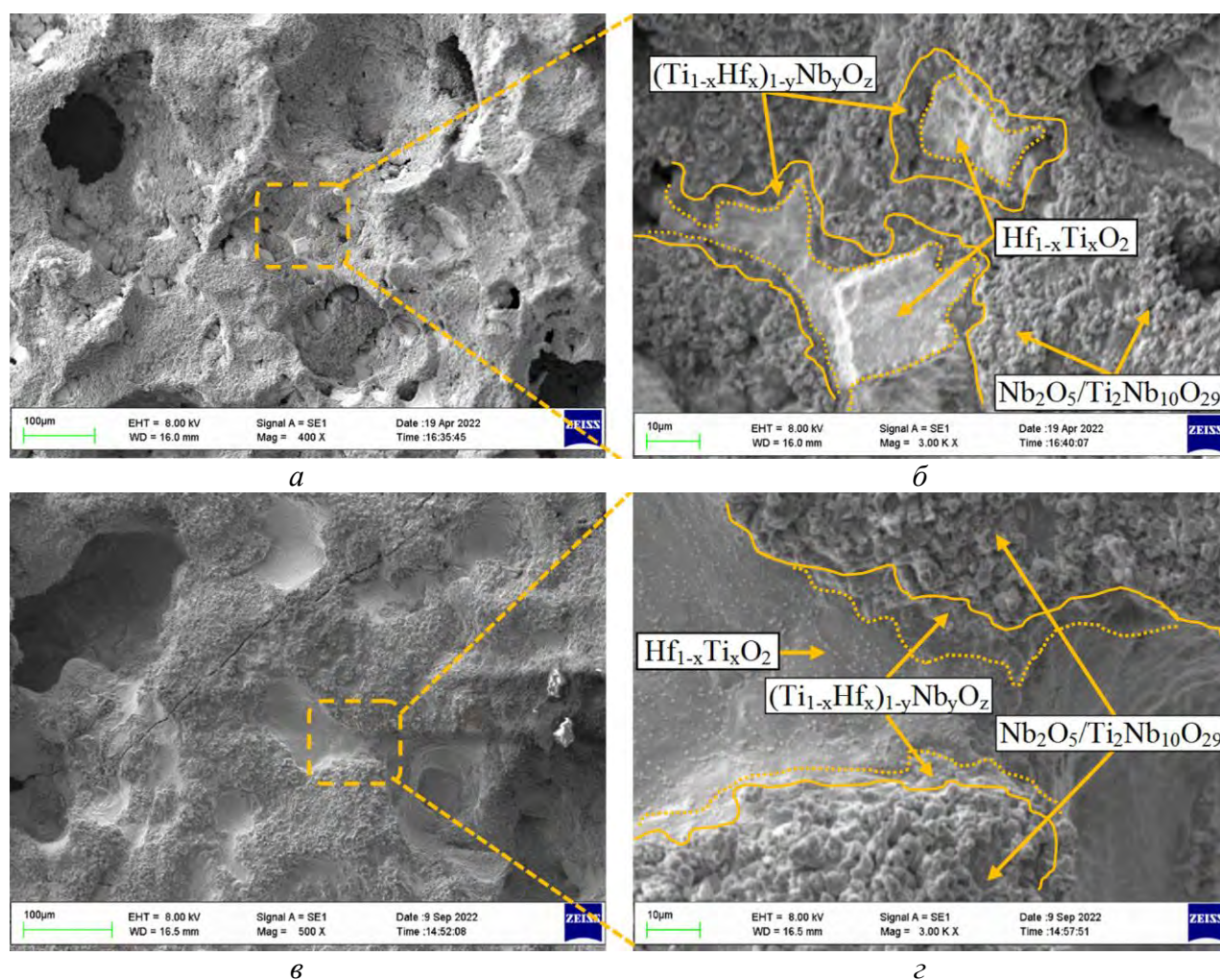
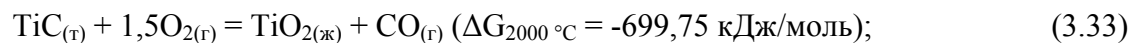
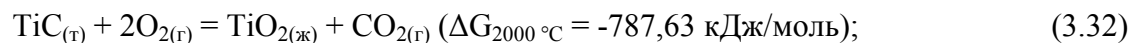
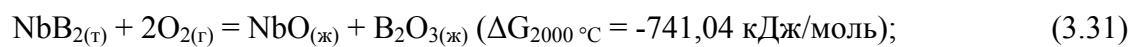
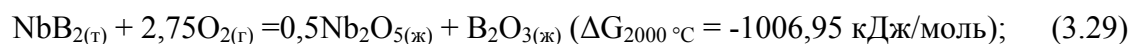
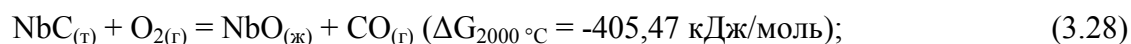
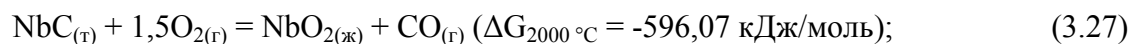
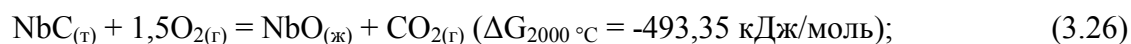
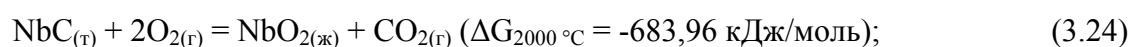
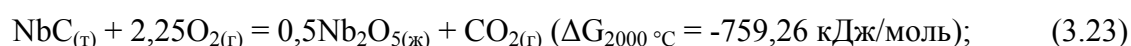
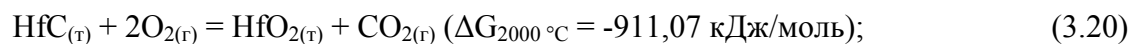


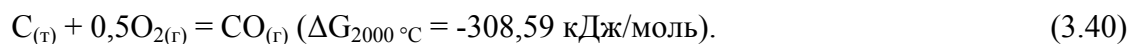
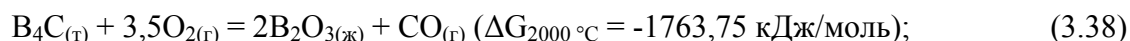
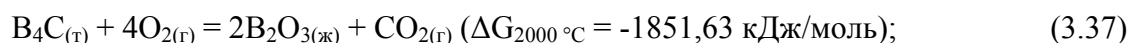
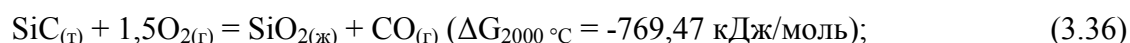
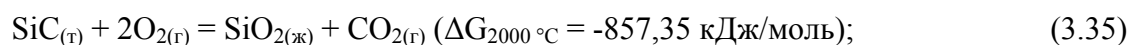
Рис. 3.18. Микроструктуры лицевой поверхности образца УККМ (состав I, ТДМФСН) после воздействия скоростного потока воздушной плазмы: (*а, б*) – в окрестности критической точки; (*в, г*) – в периферийной зоне; $z = 2 + 0,5y$

На рис. 3.18 *в, г* приведены микроструктуры наружной части оксидной пленки вдали от эпицентра воздействия потока. Видно, что сплошность структуры пленки выше, а степень ее дефектности ниже, чем в окрестности критической точки. По данным СЭМ и ЭДС структура характеризуется слоистым строением и представлена аналогичными фазами, что и в эпицентре воздействия потока. Отличительной особенностью является преобладание фазы $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$, $y \sim 0,8$) с высокой долей ниобия, что связано с низкой скоростью испарения его оксидов при умеренно высоких температурах. Представленные результаты хорошо коррелируют с данными РФА (табл. 3.5).

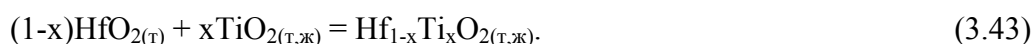
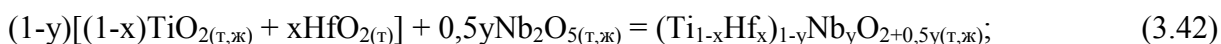
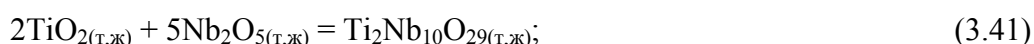
3.4.6. Стойкость УККМ к абляции в скоростном потоке воздушной плазмы

Комплексный анализ полученных результатов позволяет заключить, что в условиях аэрогазодинамического обтекания и нагрева УККМ в интервале температур $T_w = 1400-2700$ °C происходит пассивация его поверхности, препятствующая развитию окисления вглубь. Процессы окисления структурных составляющих композита описываются химическими реакциями (3.20)-(3.40) и сопровождаются взаимодействием продуктов окисления в соответствии с реакциями (3.41)-(3.43). Проведенные термодинамические расчеты подтвердили принципиальную возможность протекания реакций в отмеченном диапазоне температур. В качестве примера ниже представлены результаты расчетов изобарно-изотермического потенциала реакций (3.20)-(3.40) при 2000 °C:

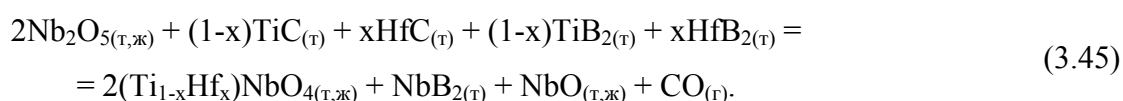
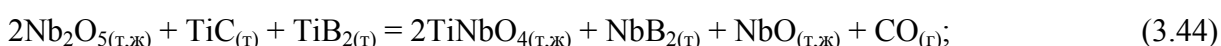




В начале огневого эксперимента (при наиболее интенсивном подводе кислорода) окисление композита протекает в соответствии с реакциями (3.20), (3.22)-(3.24), (3.29), (3.30), (3.32), (3.34), (3.35), (3.37) и (3.39). Интенсивное испарение B_2O_3 , сублимация CO_2 , высокая кислород-ионная проводимость HfO_2 и TiO_2 способствуют относительно быстрому распространению окисления вглубь. Взаимодействие первичных продуктов окисления между собой, лимитируемое скоростью массопереноса в сложной гетерогенной системе, приводит к образованию ниобата титана $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ ($T_{\text{пл.}} = 1475^{\circ}\text{C}$) и смешанных растворов с широкой областью гомогенности:

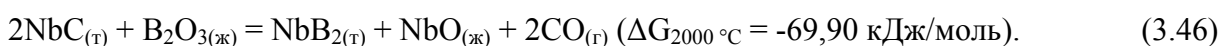


Образование смешанных фаз TiNbO_4 и $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{NbO}_4$ возможно в результате взаимодействия между Nb_2O_5 , MeC и MeB_2 , где $\text{Me} - \text{Ti, Hf}$. Это согласуется с тем, что степень окисления Nb^{+4} в составе отмеченных смешанных фаз отвечает восстановленному состоянию Nb^{+5} . Это указывает на протекание окислительно-восстановительных реакций (3.44) и (3.45). Одним из продуктов взаимодействия также является фаза NbB_2 , частицы которой по данным СЭМ и ЭДС расположены в верхних слоях оксидной пленки (рис. 3.15, б и рис. 3.16, б, з).

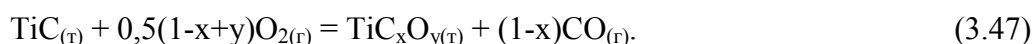


Часть образующихся фаз $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ и $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{NbO}_4$ сохраняется в объеме оксидной пленки, другая часть – переносится в ее наружную область, обеспечивая формирование относительно сплошного слоя (рис. 3.16, б, з и рис. 3.17, а). Основной движущей силой капиллярного подъема является объемное расширение в результате окисления боридных и карбидных фаз. Увеличение толщины оксидной пленки и частичное залечивание дефектов фазами, пребывающими в вязко-текучем состоянии, приводят к градиентному снижению концентрации кислорода по мере удаления от поверхности. Это влечет за собой переход к окислению структурных составляющих композита по реакциям (3.21), (3.25)-(3.28), (3.31), (3.33), (3.36), (3.38) и (3.40).

Обнаруженные в верхних оксидных слоях дисперсные частицы NbB₂ и их агломераты (рис. 3.15, б и рис. 3.16, б, г) также могли образоваться в результате взаимодействия между частицами первичной фазы NbC и B₂O₃ по эндотермической реакции (3.46). Снижение на порядок размеров синтезированных *in situ* частиц NbB₂ в сравнении с дисперсностью исходных частиц NbC связано с фрагментацией последних в результате одновременной генерации жидкой (NbO) и газообразной (CO) фаз. Формирующиеся частицы NbB₂ далее также начинают окисляться в соответствии с реакциями (3.29)-(3.31), пополняя пленку оксидами ниобия и B₂O₃.



Снижение вязкости расплава при повышении рабочей температуры наряду с увеличением компактности структуры оксидной пленки во времени приводят к существенному уменьшению диффузии кислорода в ее объем. Поэтому на значительном удалении от наружной поверхности пленки создается пониженное парциальное давление кислорода, недостаточное для осуществления окисления исходных частиц TiC и TiB₂ по реакциям (3.32)-(3.34), но обеспечивающее переход к окислению по реакциям (3.44), (3.45) и (3.47). Последняя реакция объясняет образование частиц оксикарида TiC_xO_y, что подтверждается данными СЭМ и ЭДС (рис. 3.15, г, е и рис. 3.16, е).



Частицы NbB₂, синтезированные в объеме оксидной пленки *in situ*, вместе с образованными частицами TiC_xO_y повышают степень ее гетерогенности. Тугоплавкость этих частиц и частиц первичных фаз (NbC, TiC, TiB₂), закапсулированных в оксидной пленке, способствуют повышению ее температуростойчивости. Это положительно сказывается на стойкости пленки к эрозионному уносу в скоростном потоке.

Увеличение рабочей температуры интенсифицирует испарение оксидов ниобия и титана и одновременно приводит к повышению механического уноса веществ, находящихся в вязкотекучем состоянии, скоростным потоком воздушной плазмы. В результате с течением времени происходит обеднение наружной части пленки фазами Ti₂Nb₁₀O₂₉, (Ti_{1-x}Hf_x)NbO₄, (Ti_{1-x}Hf_x)_{1-y}Nb_yO_{2+0,5y}, и обогащение раствором Hf_{1-x}Ti_xO₂ (рис. 3.15, б, г).

Частичное замещение катионов Hf⁴⁺ на Nb⁵⁺ в кристаллической решетке образующегося при окислении HfO₂ приводит к уменьшению концентрации кислородных вакансий и, как следствие, к снижению ионной проводимости кислорода [247, 248], что уменьшает скорость окисления. Одновременно с этим дефицит кислородных вакансий способствует частичной стабилизации решетки HfO₂, что подтверждается полученными данными РФА. Так, в составе оксидного слоя помимо моноклинного m-HfO₂ выявлено присутствие оксида, стабилизированного в кубической модификации c-HfO₂ (табл. 3.5). Это указывает на снижение количества кислородных вакансий в решетке HfO₂, что в свою очередь косвенно

свидетельствует об уменьшении кислород-ионной проводимости. Отметим также, что частичная стабилизация HfO_2 позволяет снизить степень бездиффузионного мартенситного превращения при переходе из тетрагональной модификации в моноклинную, что уменьшает связанное с ним объемное расширение и возможность образования трещин в оксидной пленке при термоциклировании.

Газообразные продукты окисления образуются, прежде всего, в соответствии с реакциями (3.20), (3.21), (3.23)-(3.28), (3.32), (3.33), (3.35)-(3.40), (3.44)-(3.47), а также в результате испарения оксидов бора, ниобия и титана. По данным расчетов и масс-спектрометрических измерений, представленных в [233], пар над расплавом $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$ содержит не только оксид $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{г})}$, но и субоксиды $\text{B}_2\text{O}_{2(\text{г})}$, $\text{BO}_{2(\text{г})}$, $\text{B}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $\text{BO}_{(\text{г})}$. Парогазовые фазы над $\text{Nb}_2\text{O}_{5(\text{ж})}$ и $\text{TiO}_{2(\text{ж})}$ состоят из оксидов $\text{NbO}_{(\text{г})}$, $\text{NbO}_{2(\text{г})}$ и $\text{TiO}_{2(\text{г})}$, $\text{TiO}_{(\text{г})}$ соответственно [233]. Однако вязко-текучее состояние ряда фаз в оксидной пленке обеспечивает удаление газов и частичное залечивание возникающих дефектов. Об этом свидетельствуют относительно невысокие скорости потери массы и линейного уноса композита (раздел 3.4.4) несмотря на наличие в оксидной пленке следов от лопнувших газонаполненных пузырей, макропор и каналов (рис. 3.15, а, в).

Следует обратить внимание, что химические реакции (3.20) – (3.40) и (3.47) записаны с участием молекулярного кислорода. Последний обладает существенно меньшей реакционной способностью, чем атомарный кислород. Наличие в потоке воздушной плазмы преобладающего количества атомарного кислорода (воздух подвергается диссоциации в ударной волне перед образцами) приводит к ускорению окислительных процессов и к увеличению диффузионной проницаемости окислителя сквозь нарастающий оксидный слой.

Дополнительное исследование структуры неокисленной матрицы композита в окрестности поверхности раздела с оксидной пленкой выявило изменение соотношения между карбидными (HfC , NbC , TiC) и боридными (HfB_2 , NbB_2 , TiB_2) фазами в сторону увеличения последних (в сравнении с их долями в исходном композите). Это свидетельствует о продолжении борирования карбидов в соответствии с эндотермическими реакциями *in situ* (3.7)-(3.10), (3.15) и (3.16) в процессе газодинамических испытаний. Эндотермичность реакций (3.7)-(3.10), (3.15), (3.16) и (3.46) в совокупности с процессами плавления и уноса массы с поверхности (выделение газообразных продуктов, унос расплава) способствуют отводу части тепла из реакционной зоны, что снижает общую тепловую нагрузку на композит.

Представленные результаты исследований отражены в статье [215].

Таким образом, окисление УККМ протекает преимущественно в диффузионном режиме благодаря образованию на его поверхности гетерогенной оксидной пленки, газопроницаемость которой снижается в результате перехода ряда фаз в вязко-текучее состояние по мере

увеличения рабочей температуры. Повышение стойкости к эрозионному уносу и абляции композита возможно за счет увеличения доли тугоплавкой фазы HfO_2 в составе формирующейся оксидной пленки. Это эквивалентно изменению соотношения компонентов в исходной реакционной смеси (табл. 3.3) в сторону увеличения содержания металлического гафния. Управление теплопроводностью композита в относительно широком диапазоне возможно за счет варьирования пористости создаваемой структуры. Это достигается за счет изменения ряда параметров режимов на стадиях технологического передела. Увеличение механических характеристик композита возможно за счет введения объемной прошивки слоистой структуры на стадии получения препрега и увеличения сплошности структуры в результате снижения пористости. Следовательно, подход к созданию УККМ (раздел 3.1), предложенный в рамках настоящего диссертационного исследования, открывает широкие возможности для получения нового класса материалов с квазиизотропной структурой и управляемым комплексом свойств. Полученные результаты подтверждают перспективность УККМ для высокотемпературных применений и побуждают к продолжению исследований новых составов.

3.4.7. Результаты огневых испытаний УККМ в скоростном потоке воздуха (внутренняя задача)

Методика проведения огневых экспериментов, моделирующих внутреннюю задачу аэродинамики и теплопереноса, изложена в разделе 2.5.2. Два образца из полученного УККМ испытывали в условиях аэрогазодинамического обтекания и нагрева потоком воздуха, набегающего со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа. Типичные результаты одного из огневого эксперимента представлены на рис. 3.19, включая изображение лицевой поверхности образца после испытаний.

Длительность огневого эксперимента составила: 25 с – при реализации температуры на поверхности образца 2050 °С и 15 с – при повышении температуры до 2300 °С. Средняя скорость линейного уноса композита за все время огневого эксперимента по данному режиму составила 64,3 мкм/с (раздел 2.5.3). Увеличение на порядок скорости уноса материала по сравнению с абляционной стойкостью при испытаниях в условиях внешней задачи (раздел 3.4.4) обусловлено существенным ростом механического воздействия скоростного потока на оксидную пленку в результате повышения давления газов на 2 порядка ($p \sim 2$ до 110 кПа). Фото внешнего вида образца после огневого эксперимента демонстрирует наличие большого числа застывших капель расплава, выдуваемого потоком из эпицентра воздействия.

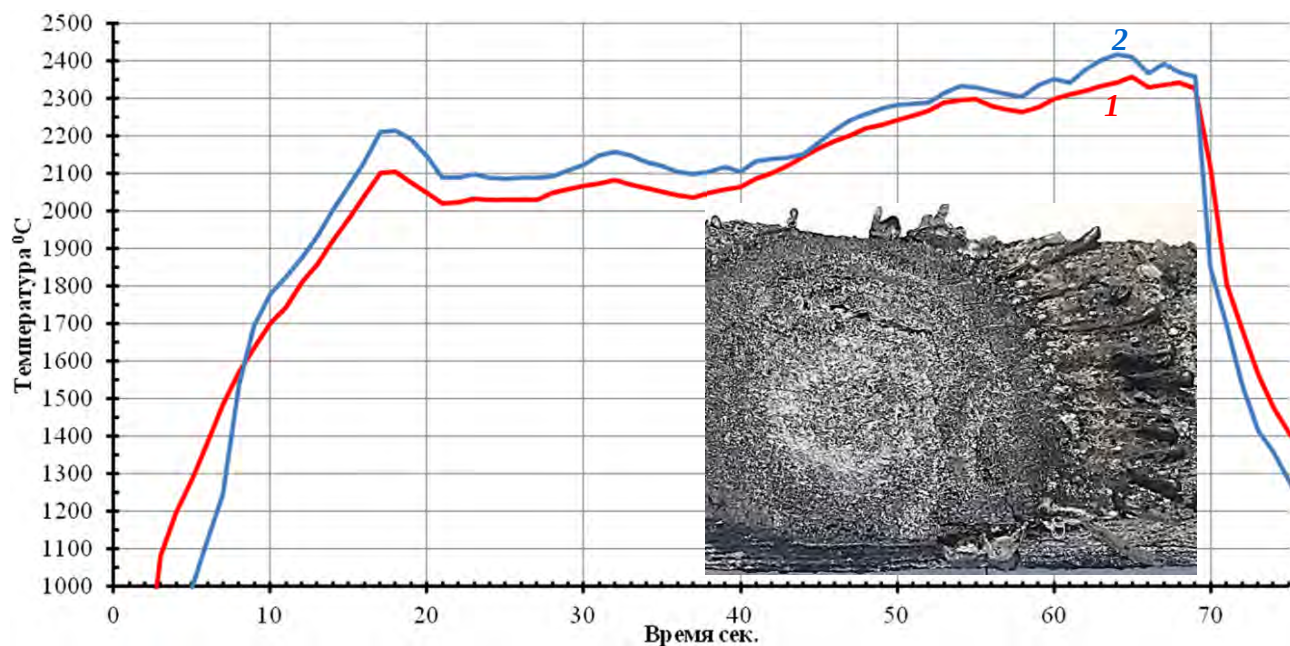


Рис. 3.19. Результаты огневых испытаний образца УККМ (состав I, ТДМФСН): изменение температуры в центре пятна нагрева во времени и типичный внешний вид лицевой поверхности после эксперимента. 1 и 2 – температуры, измеренные пирометром и термовизором соответственно

3.5. Заключение по главе 3

1. Предложен и апробирован новый методологический подход к созданию УККМ с УВТК компонентами матриц, включающий следующие стадии технологического передела: подготовка наполненного препрега, формование заготовки, карбонизация / пиролиз, ВТО, пироуплотнение, силицирование (при необходимости). Отличительной особенностью технологии является интегрирование между слоями углеродного наполнителя полидисперсных прекурсоров УВТК компонентов, обеспечивающих регулируемый синтез *in situ* и спекание керамических составляющих матриц на стадиях карбонизации / пиролиза и ВТО. Изготовление УККМ реализуется в рамках техпроцесса получения изделий из УУКМ.

2. Исследовано реакционное взаимодействие в системах Hf-Nb-B₄C и Hf-Nb-B₄C-C при температуре 1750 °C, времени изотермы 30 и 60 минут и остаточном давлении аргона 100 Па. Показано, что диффузионное насыщение Hf и Nb бором и углеродом из B₄C в системе Hf-Nb-B₄C приводит к образованию фаз HfB₂, NbB₂, HfC и NbC по механизму реакционной диффузии через промежуточные фазы HfB, NbB и HfC_{1-x} и Nb₂C, NbC_{1-x} соответственно. Параллельно с формированием карбидов HfC и NbC протекают процессы их диффузионного борирования из B₄C, обусловленные стремлением системы перейти в более термодинамически устойчивое состояние. Отмечено, что скорость диффузии бора из B₄C выше, чем углерода.

3. Установлено, что в присутствии элементарного углерода изменяется последовательность взаимодействия реагентов в системе Hf-Nb-B₄C-C. Первоначально образуются карбиды HfC и NbC, что связано с диффузионным насыщением Hf и Nb углеродом пиролизного остатка ФФС на стадии нагрева. Далее открывается возможность их борирования из B₄C. Отмечено, что скорость массопереноса элементарного углерода в системе Hf-Nb-B₄C-C выше, чем бора и углерода из B₄C.

4. Изготовлены образцы УККМ экспериментального состава I из углеродной ткани УРАЛ Т-22Р саржевого плетения на основе вязкого прекурсора и комбинированной матрицы, состоящей из частично спеченной керамики в системе HfC-HfB₂-TiC-TiB₂-NbC-NbB₂-B₄C, пироуглерода и фаз пиролизного остатка связующего – SiC и аморфного углерода. Доли SiC и пироуглерода в структуре УККМ составляют не более 8-9 и 9-10 вес. % соответственно. В качестве связующего использовали ТДМФСН.

5. Установлена последовательность взаимодействия реагентов в системе Hf-Nb-B₄C-C-TiC-TiB₂ с учетом образования аморфного углерода в результате пиролиза ТДМФСН. На стадии пиролиза происходит карбидизация Hf и Nb с синтезом HfC и NbC. На стадии ВТО открывается возможность для борирования карбидов HfC, NbC и TiC бором из B₄C. Это обуславливает переход системы в более термодинамически устойчивое состояние с образованием диборидов HfB₂, NbB₂ и TiB₂.

6. Значения открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей УККМ (состав I, ТДМФСН), определенные методом гидростатического взвешивания, составили 18-22 %, 2,25-2,29 и 2,79-2,91 г/см³ соответственно. Предел прочности и модуль упругости при испытаниях на трехточечный поперечный изгиб составили 27,1-28,5 МПа и 7,6-8,0 ГПа соответственно, а максимальный прогиб и предельные деформации – 0,514-0,578 мм и 0,8-0,9 %. Тип разрушения смешанный – трещинообразование в области сжатия и последующая деламинация.

7. Проведены огневые испытания УККМ (состав I, ТДМФСН) в условиях аэрогазодинамического обтекания и неравновесного нагрева воздушной плазмой при скорости потока 4,5-4,6 км/с, энтальпии торможения 45-50 МДж/кг и давлении газа 0,5-2 кПа (внешняя задача). Термодинамическую (истинную) температуру в критической точке лицевой поверхности образцов ступенчато изменяли в диапазоне $T_w = 1400-2700$ °С. Средние скорости линейного уноса и потери массы составили 6,0-6,6 мкм/с и 5,78-6,66 мг/с. Оценочная величина коэффициента теплопроводности УККМ с учетом образовавшейся оксидной пленки – 0,28-0,29 Вт/(м·К) при температуре $T_w \sim 2400$ °С. Спектральная излучательная способность ϵ_λ на длине волны 890 нм в начале увеличивалась от 0,3-0,4 до 0,7-0,73, что связано с ростом дефектности формируемой оксидной пленки из-за обильного выделения газообразных

продуктов окисления. Последующее снижение ε_λ до значений 0,55-0,6 обусловлено повышением сплошности структуры пленки в результате частичного залечивания дефектов фазами, пребывающими в вязко-текучем состоянии. Константа скорости совместной гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода при $T_w \sim 2400$ °С составила $K_w \approx 34$ м/с.

8. При окислении УККМ (состав I, ТДМФСН) на его поверхности образуется многослойная гетерогенная оксидная пленка, представленная главным образом ниобатом титана $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, смешанными растворами $Ti_{1-x}Hf_xO_2$, $(Ti_{1-x}Hf_x)NbO_4$ и $(Ti_{1-u}Hf_u)_{1-y}Nb_yO_{2+0,5y}$ с широкими областями гомогенности ($0,3 \leq x \leq 0,7$, $0,2 \leq y \leq 0,4$, $0,1 \leq u \leq 0,4$), а также закапсулированными частицами боридов и карбидов. Показано, что окисление композита протекает преимущественно в диффузионном режиме благодаря снижению газопроницаемости пленки в результате перехода фаз с высокой долей Nb_2O_5 и TiO_2 в вязко-текучее состояние по мере увеличения рабочей температуры.

9. Проведены огневые испытания УККМ (состав I, ТДМФСН) в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа (внутренняя задача). Длительность огневого эксперимента составила: 25 с – при реализации температуры на поверхности образца 2050 °С и 15 с – при повышении температуры до 2300 °С. Средняя скорость линейного уноса композита за все время огневого эксперимента составила 64,3 мкм/с. Снижение абляционной стойкости материала по сравнению с поведением в условиях внешней задачи обусловлено увеличением механического воздействия скоростного потока на оксидную пленку из-за роста давления газов.

ГЛАВА 4. АПРОБАЦИЯ ПОДХОДА ПРИ СОЗДАНИИ ЖАРОСТОЙКИХ УККМ В СИСТЕМЕ $C_7/C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C$ НА ОСНОВЕ ФФС

4.1. Исследование термической деструкции ФФС для технологии УККМ

С целью снижения пористости, увеличения сплошности структуры и, как следствие, уменьшения газопроницаемости (особенно при эксплуатации в условиях повышенного давления окислительной среды) и увеличения механических характеристик композитов предложено рассмотреть в качестве связующего в технологии УККМ фенолформальдегидную смолу новолачного типа вместо термостабилизированного полидиметилфенилсилазана. ФФС широко используются в технологии производства углепластиков и УУКМ.

На рис. 4.1 показаны результаты синхронных термических измерений потери массы, скорости потери массы и тепловых эффектов при нагреве ФФС марки СФ-010, отвержденной уротропином при 180 °С на воздухе, в интервале 60-1100 °С в динамической среде гелия. По изменению массы (кривая ТГ) установлено, что термическая деструкция ФФС протекает в три стадии. Выход коксового остатка составил 53,7 вес. %.

На первой стадии (до 380 °С) наблюдается дегидратация полимера и выделение фенола и формальдегида, непрореагировавших при отверждении. При этом происходит образование гидропероксидов [249], сопровождающееся их разложением на структуры типа дигидроксibenзофенона и бензгидрола. Потеря массы на этой стадии составляет ~ 10,7 вес. %. Максимальные скорости отмеченных процессов приходятся на температуры 165,5 и 204,3 °С (кривая ДТГ).

На второй стадии (380-494 °С) наблюдается декарбоксилирование полимера, что сопровождается выделением газообразных продуктов разложения – воды, оксида и диоксида углерода, метана, фенола, крезолов и ксиленолов [249]. На этой стадии деполимеризация еще не наступает и возможно только случайное расщепление полимерных цепей. Однако уже начинают накапливаться карбонильные и карбоксильные группы. Усадка пробы еще относительно невелика: заметное увеличение пористости приводит лишь к уменьшению плотности. Это может быть следствием агрегации полимерных цепей с образованием ленточной структуры. Потеря массы на этой стадии составляет ~ 10,4 вес. %. Максимальная скорость отмеченных процессов приходится на температуру 407,7 °С (кривая ДТГ).

На третьей стадии (выше 494 °С) происходит декарбонилирование полимера и отщепление гидроксильных групп, сопровождающиеся образованием и выделением воды, диоксида углерода, метана, бензола, толуола, фенола, крезолов и ксиленолов [249]. Наблюдается сильная усадка пробы, плотность значительно увеличивается, резко снижается

проницаемость, повышается электропроводность. Потеря массы на этой стадии составляет ~ 25,3 вес. %. Максимальная скорость отмеченных процессов приходится на температуру 535,9 °C (кривая ДТГ).

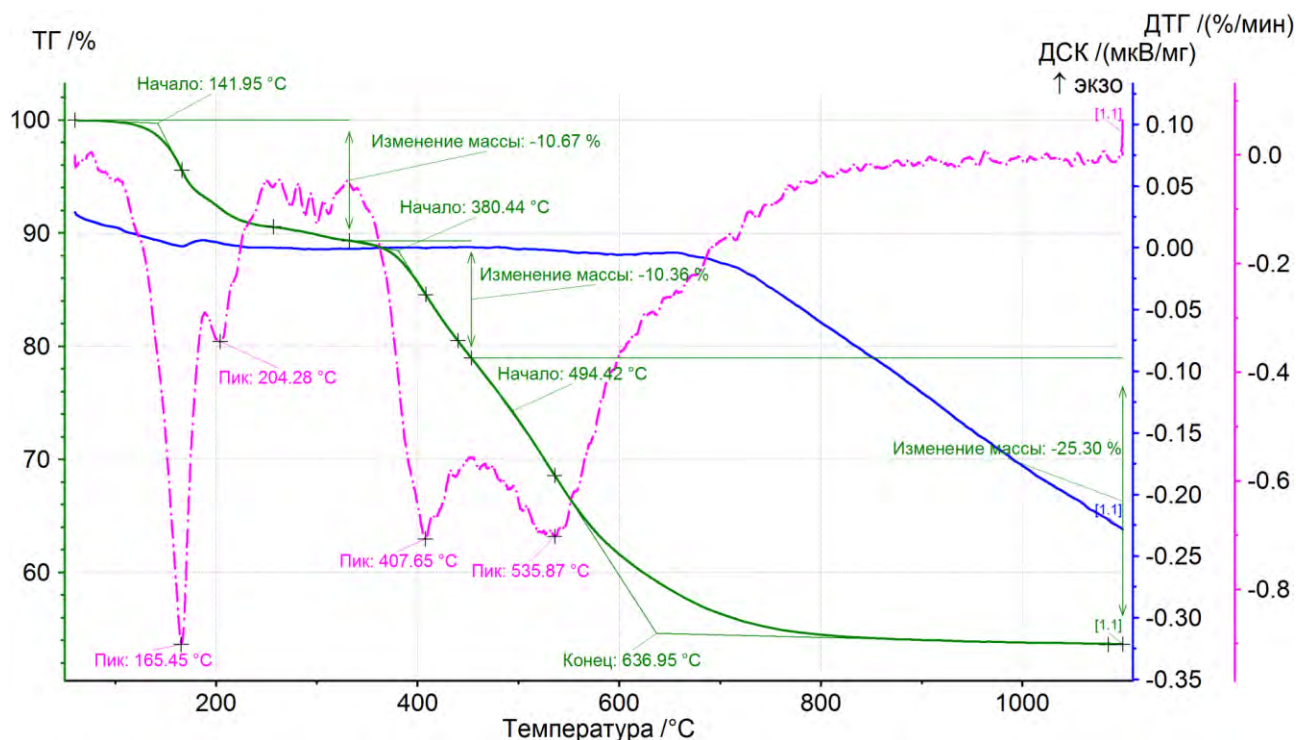


Рис. 4.1. Зависимость потери массы (ТГ), скорости потери массы (ДТГ) и тепловых эффектов (ДСК) при нагреве ФФС марки СФ-010, отвержденной уротропином при 180 °C на воздухе, в интервале 60-1100 °C в гелии

4.2. Апробация подхода при создании жаростойкого УККМ в системе $C_f/C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C$ (состав I) на основе ФФС

4.2.1. Получение, состав, структура и физико-механические свойства УККМ

На данном этапе исследования состав реакционной смеси для синтеза матрицы оставили тем же самым, что и при изготовлении жаростойкого УККМ на основе ТДМФСН (раздел 3.4). Экспериментальный состав реакционной смеси и расчетный состав продуктов взаимодействия между компонентами приведены в табл. 3.3. Расчетные доли оксидов Nb_2O_5 , TiO_2 и HfO_2 в структуре пленки, формирующейся при окислении, составляют 18, 52 и 30 мол. %, что отвечает составу I, указанному на диаграммах фазовых превращений (рис. 3.9).

Методика изготовления образцов жаростойких УККМ на основе ФФС приведена в разделе 2.2.3. В соответствии с ней получена опытная партия плоских образцов УККМ (состав I, ФФС) в виде 3-ех плит размером 300×250×3 мм и 2-ух плит размером 100×100×6 мм. Далее

посредством резки алмазным кругом и сверления трубчатым алмазным сверлом из них изготовлены образцы для последующих экспериментальных и исследовательских работ.

Следует отметить, что использование в качестве связующего ФФС вместо ТДМФСН позволило снизить в 4 раза потерю массы заготовок на стадии ВТО (с 25-26 до 6,3-6,5 вес. %). Это обусловило значительное уменьшение пористости формируемой структуры композита, что благоприятно отразилось на процессах твердофазного спекания и консолидации структурных составляющих. Средний привес образцов на стадии пироуплотнения составил 17-18 вес. %, что эквивалентно содержанию ПУ в структуре УККМ на уровне 14-15 вес. %.

В табл. 4.1 представлены результаты РФА изготовленного УККМ. Дифрактограмма с расшифровкой брэгговских рефлексов приведена на рис. 4.2.

Табл. 4.1. Фазовый состав матрицы полученного УККМ (состав I, ФФС) по данным РФА

Фаза		HfC	HfB ₂	NbC	NbB ₂	TiC	TiB ₂
Пространственная группа		Fm-3m	P6/mmm	Fm-3m	P6/mmm	Fm-3m	P6/mmm
Номер карточки ICDD		010-89-4877	010-89-3651	010-70-8416	010-73-8105	030-65-8416	010-85-2083
Доля фазы, вес. %		37,8	9,8	21,6	4,2	4,9	21,7
Доля фазы, мол. %		22,7	5,6	23,3	4,1	9,2	35,1
Параметры ячейки: расчетные (для эталона), Å	a	4,610 (4,620)	3,139 (3,139)	4,469 (4,4686)	3,107 (3,110)	4,319 (4,3304)	3,031 (3,0292)
	c	-	3,472 (3,473)	-	3,279 (3,267)	-	3,231 (3,2284)
Плотность, г/см ³		12,751	11,212	7,81	6,871	4,851	4,5

Основными фазами в составе синтезированной матрицы УККМ, как и прежде, являются карбиды HfC, NbC и TiC с кубическими решетками, а также дибориды TiB₂, HfB₂ и NbB₂ в гексагональной сингонии. Кроме того, констатируется присутствие в структуре кристаллического (P63/mmc) и аморфного (влияние на линию фона в области углов 2θ = 24-27 и 41-46 °) углерода. Методом РФА фазу В₄С на основе легких элементов невозможно идентифицировать на фоне тяжелых фаз с гафнием и ниобием из-за существенного различия в коэффициенте линейного ослабления рентгеновского излучения. Установленные доли фаз (табл. 4.1) хорошо соотносятся с их содержанием в УККМ на основе ТДМФСН (табл. 3.4) и с расчетным составом продуктов взаимодействия компонентов без учета непрореагировавшего В₄С и элементарного углерода (табл. 3.3). Эти результаты свидетельствуют о высокой воспроизводимости экспериментальных данных при реакционном синтезе и о малой величине случайных ошибок. Изменение параметров решеток в синтезированных фазах в сравнении с эталонными значениями (табл. 4.1) свидетельствует об их допировании разнородными

катионами и/или о незначительном отклонении химического состава фаз от стехиометрии. Результаты РФА хорошо коррелируют с данными СЭМ и ЭДС.

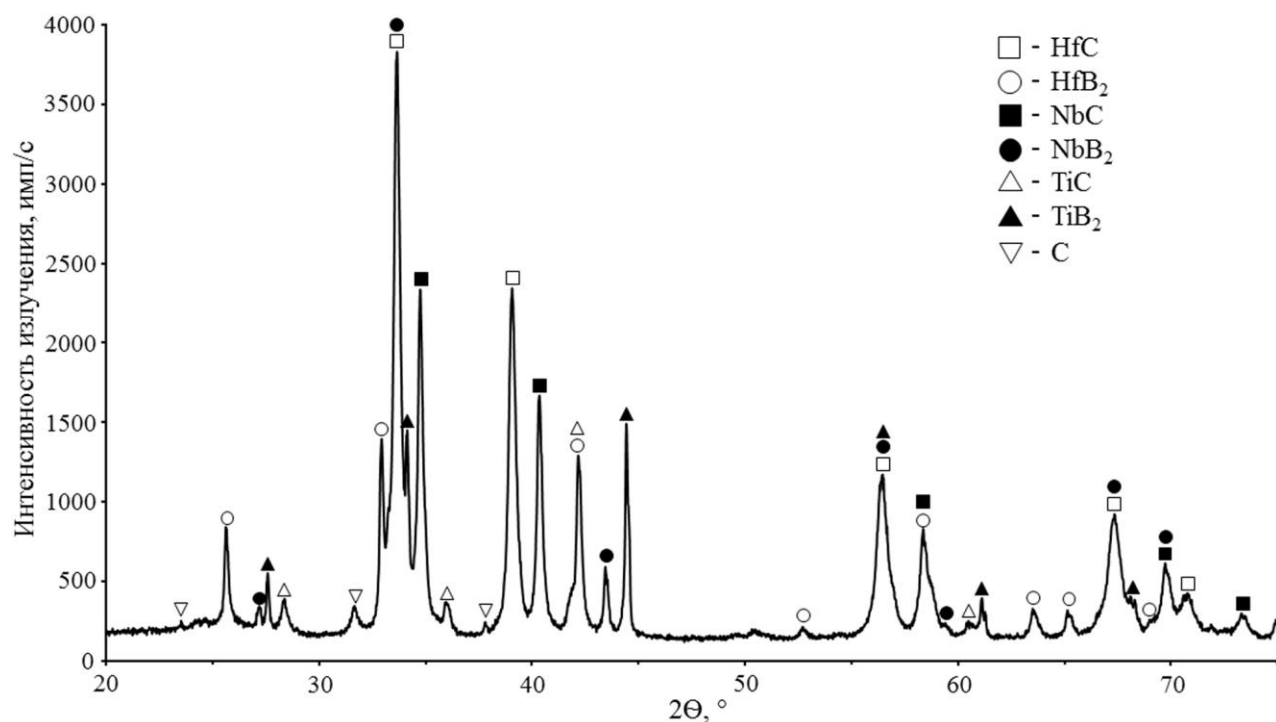


Рис. 4.2. Типичная дифрактограмма полученного УККМ (состав I, ФФС)

На рис. 4.3 приведены микроструктуры поперечного сечения полученного УККМ. Его структура представлена чередующимися слоями углеродной ткани толщиной $\sim 0,4$ мм, разделенными относительно компактными слоями матрицы толщиной $\sim 0,5-0,6$ мм (рис. 4.3, а). Матрица главным образом представлена фрагментарно спеченными полиэдрическими частицами синтезированных карбидов HfC, NbC, боридов HfB₂, NbB₂, первичных фаз TiC, TiB₂ и В₄С (рис. 4.3, б, в). Размеры частиц вторичных фаз коррелируют с дисперсностью исходных металлических порошков, используемых при приготовлении реакционной смеси. Так, средние размеры частиц HfC и HfB₂ составляют 2-4 мкм, размеры частиц NbC варьируются от 10-12 до 55-60 мкм, а частиц NbB₂ – от 3-4 до 8-9 мкм. Морфология частиц TiC и TiB₂ идентична используемым исходным порошкам. Присутствие в структуре первичных частиц В₄С указывает на неполную конверсию реагентов при синтезе *in situ*. Уменьшение их размеров в среднем с 63-80 до 25-35 мкм (в отдельных случаях – вплоть до 10-12 мкм и ниже) свидетельствует о значительной степени их расхода. Все отмеченные частицы относительно равномерно распределены по объему матрицы. Между частицами, на поверхности монофиламентов волокон и в межфиламентном пространстве содержится пироуглерод (рис. 4.3, д, е). Следы структурной деградации и карбидизации волокон не обнаружены.

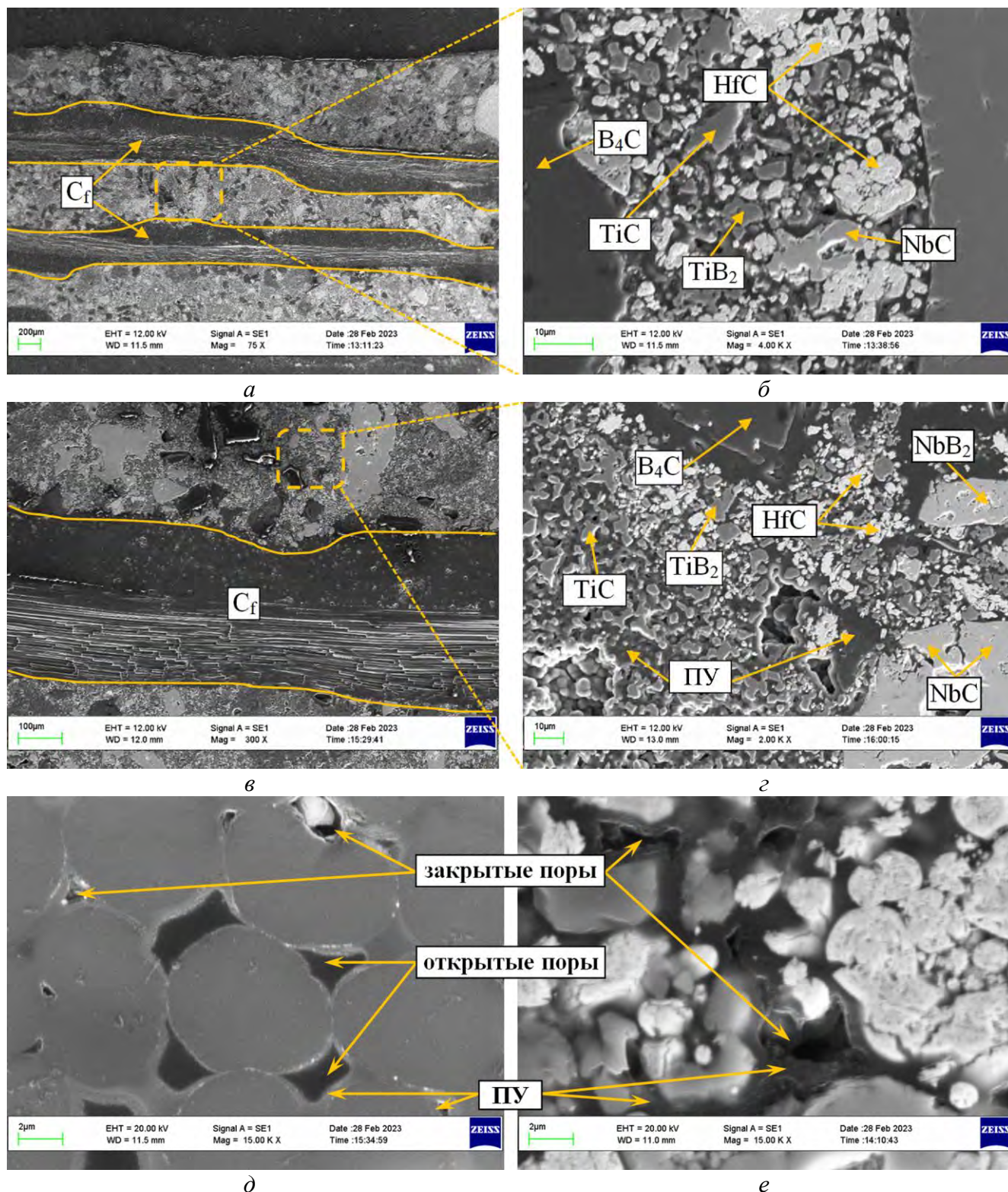


Рис. 4.3. Микроструктуры поперечного сечения полученного УККМ (состав I, ФФС):

(а) – $\times 75$; (б) – $\times 4000$; (в) – $\times 300$; (г) – $\times 2000$; (д, е) – $\times 15000$

Таким образом, матрица композита является комбинированной. Она представлена частично спеченной керамикой в системе $\text{HfC-HfB}_2\text{-TiC-TiB}_2\text{-NbC-NbB}_2\text{-B}_4\text{C}$, пиролитическим углеродом и коксом фенолформальдегидной смолы. Реакционное взаимодействие в системе $\text{Hf-Nb-B}_4\text{C-C-TiC-TiB}_2$ подробно рассмотрено в разделе 3.4.3. На стадии карбонизации ФФС

происходит карбидизация Hf и Nb с синтезом HfC и NbC в соответствии с реакциями (3.5) и (3.6). На стадии ВТО открывается возможность для борирования карбидов HfC, NbC и TiC бором из B_4C по реакциям (3.2), (3.4) и (3.14) соответственно. Это обуславливает переход системы в более термодинамически устойчивое состояние с образованием диборидов HfB₂, NbB₂ и TiB₂.

На основе качественного анализа представительного числа микроструктур при увеличениях $\times 2000$ - 15000 крат установлено, что в целом структура УККМ (состав I, ФФС) характеризуется относительно высокой степенью сплошности. Доля пор в структуре относительно низка (в сравнении с УККМ (состав I, ТДМФСН)). Наличие открытых пор определяется проникновением фенольной смолы в объем композита при пробоподготовке (рис. 4.3, д). Размер их лежит в пределах 1-3 мкм. Закрытые поры устойчивы к проникновению смолы при изготовлении шлифов. Их размер варьируется в пределах от 0,5 до 5 мкм с превалированием в диапазоне 1,5-3 мкм (рис. 4.3, д, е).

Значения открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей УККМ (состав I, ФФС), определенные методом гидростатического взвешивания на образцах с размерами $10 \times 10 \times 3$ мм, составили 3-5 %, 2,9-2,96 и $3,02$ - $3,06$ г/см³ соответственно.

По результатам испытаний образцов размером $30 \times 15 \times 3$ мм на трехточечный поперечный изгиб значения предела прочности и модуля упругости составили 82,0-87,6 МПа и 21,6-25,2 ГПа соответственно, а максимальный прогиб и предельные деформации – 0,738-0,948 мм и 1,19-1,53 % (рис. 4.4).

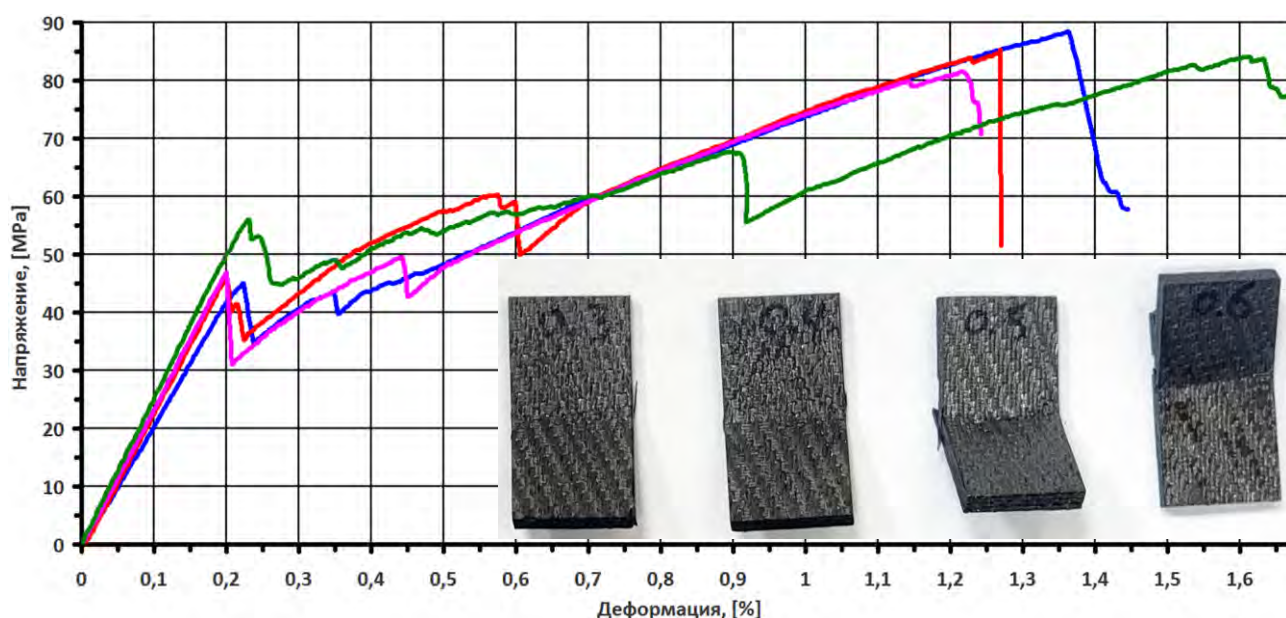


Рис. 4.4. Диаграммы деформирования по результатам испытаний на трехточечный поперечный изгиб образцов УККМ (состав I, ФФС) и их внешний вид

Экспериментальные диаграммы в координатах напряжение-деформация и фотография внешнего вида 4-ех образцов после испытаний представлены на рис. 4.4. Разрушение образцов начиналось с образования трещин в области сжатия (со стороны нагружающего пуансона) и далее сопровождалось межслоевым расслоением.

Таким образом, использование в качестве связующего ФФС вместо ТДМФСН и корректировка режимов на стадиях ВТО и пироуплотнения (см. разделы 2.2.2 и 2.2.3) способствовали снижению открытой пористости в 4-5 раз (3-5 % против 18-22 %), что привело к трехкратному увеличению предела прочности и модуля упругости УККМ (82,0-87,6 МПа и 21,6-25,2 ГПа против 27,1-28,5 МПа и 7,6-8,0 ГПа). Это определило возможность рассматривать полученный композит в качестве жаростойкого теплозащитного материала. Дальнейшее повышение механических характеристик УККМ возможно за счет введения объемной прошивки слоистой структуры на стадии приготовления препрега, что позволит увеличить сопротивление деламинации.

4.2.2. Результаты огневых испытаний УККМ в скоростном потоке воздуха (внутренняя задача) и его стойкость к абляции

Методика проведения огневых экспериментов, моделирующих внутреннюю задачу аэродинамики и теплопереноса, изложена в разделе 2.5.2. Четыре образца толщиной 6 мм из полученного УККМ испытывали в условиях аэрогазодинамического обтекания и нагрева потоком воздуха, набегающего со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа. Типичные результаты одного из огневого эксперимента представлены на рис. 4.5, включая изображение лицевой поверхности образца до и после испытаний. Длительность огневого эксперимента составляла: 20 с – при реализации температуры на поверхности образцов 2100 °С, 30 с – при повышении температуры до 2300 °С и 50 с – при снижении температуры до 2000 °С. Средняя скорость линейного уноса композита за все время огневого эксперимента по данному режиму составила 52,4-56,6 мкм/с (раздел 2.5.3).

Высокая скорость уноса обусловлена значительной долей продуктов окисления, пребывающих в условиях испытаний в вязко-текучем состоянии. Это соотносится с фазами в окрестности состава I на диаграммах состояния для гетерогенной системы $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-HfO}_2$ (рис. 3.9). Фото внешнего вида образца после огневого воздействия (рис. 4.5) демонстрирует наличие большого числа застывших капель расплава, выдуваемого потоком из эпицентра воздействия.

Методами СЭМ и ЭДС установлено, что при взаимодействии с потоком воздуха на поверхности УККМ формируется гетерогенная оксидная пленка, препятствующая развитию

окисления вглубь (рис. 4.6, а, б, в). Смола, отмеченная на рис. 4.6, д, относится к технологии изготовления шлифов.

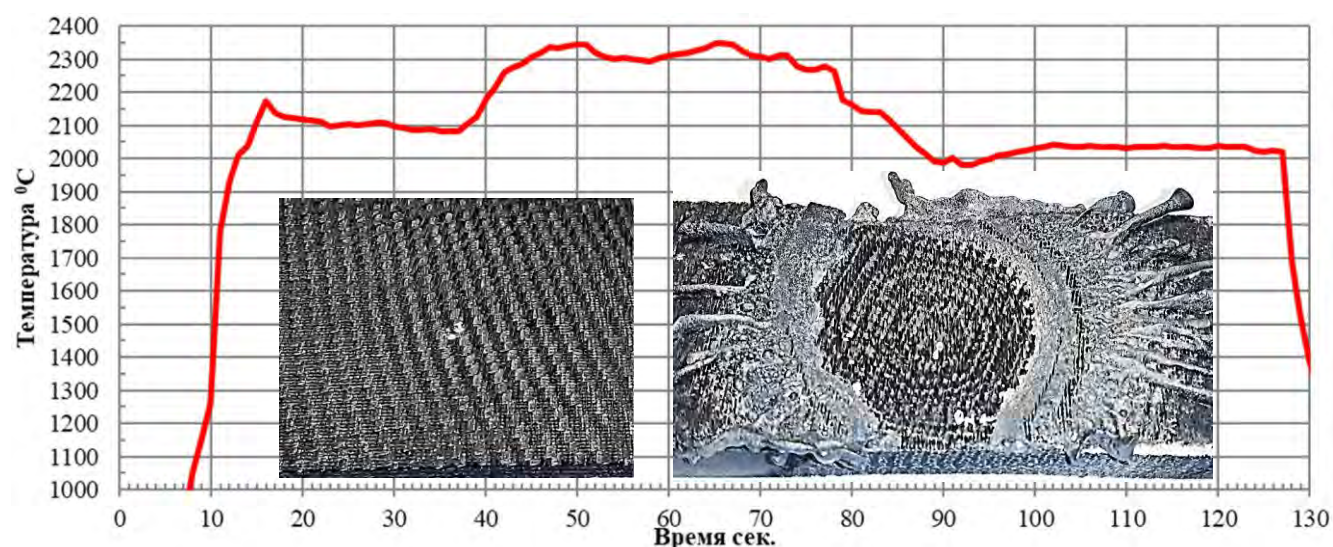


Рис. 4.5. Типичные результаты огневых испытаний образца УККМ (состав I, ФФС):
изменение температуры в центре пятна нагрева во времени и внешний вид
лицевой поверхности до и после эксперимента

Вдали от эпицентра воздействия потока пленка представлена главным образом матрицей на основе раствора с широкой областью гомогенности $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ ($0,2 \leq x \leq 0,3$, $0,4 \leq y \leq 0,5$). Доля ниобия в фазе увеличивается по мере продвижения вглубь слоя. Внутри матричной фазы содержатся отдельные образования $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0,3 \leq x \leq 0,7$) и множество дисперсных частиц NbB_2 округлой формы. Ближе к границе раздела с неокисленной частью композита в пленке появляются дисперсные частицы TiC и TiB_2 полиэдрической формы, а также отдельные включения фазы TiC_xO_y . Толщина оксидной пленки снижается при удалении от окрестности эпицентра воздействия потока – от 400-450 до 150-200 мкм и ниже. Данные хорошо коррелируют с результатами окисления УККМ (состав I, ТДМФСН), представленными в разделе 3.4.5.

Детальное рассмотрение монофиламентов углеродных волокон, расположенных вблизи с оксидной пленкой, показало снижение их диаметра с 7,5-8,5 до 5,5-6,5 мкм (рис. 4.6, в, г), что свидетельствует об их частичном окислении. Также в структуре неокисленной матрицы композита в окрестности поверхности раздела с оксидной пленкой выявлено множественное образование структур типа карбидного ядра в оболочке из диборида. Например, рис. 4.6, д, е иллюстрирует формирование зерен, представленных ядром из NbC в оболочке из NbB_2 . Вместе с этим отмечается снижение размеров исходных частиц W_4C и формирование пористой структуры (рис. 4.6, д, е), окаймляющей их. Это свидетельствует о продолжении борирования

карбидов MeC (Me – Hf, Nb, Ti) в соответствии с эндотермическими реакциями *in situ* (3.7)-(3.10), (3.15) и (3.16) в процессе газодинамических испытаний.

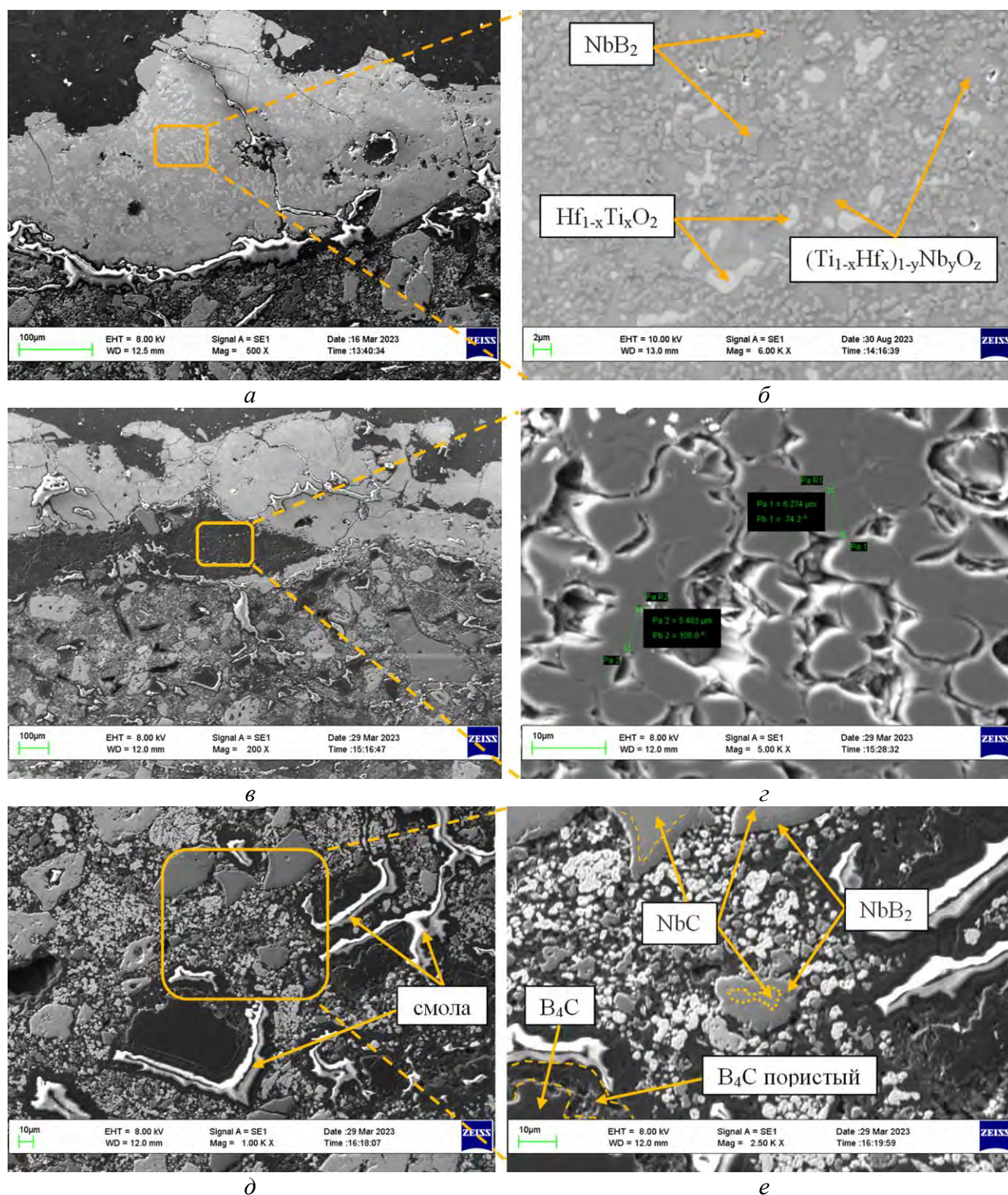


Рис. 4.6. Микроструктуры поперечного шлифа с лицевой поверхности образца УКМ (состав I, ФФС) вдали от эпицентра воздействия потока воздуха при различных увеличениях: (a) – $\times 500$; (б) – $\times 6000$; (в) – $\times 200$; (г) – $\times 5000$; (д) – $\times 1000$; (е) – $\times 2500$

Химические реакции, описывающие процессы формирования и эволюции гетерогенной оксидной пленки при огневых испытаниях, аналогичны рассмотренным в разделе 3.4.6 (реакции (3.20)-(3.47)).

Представленные результаты свидетельствуют о возможности использования полученного УККМ в качестве жаростойкого теплозащитного материала. Повышение стойкости к эрозионному уносу и абляции формирующейся при окислении пленки возможно за счет увеличения доли тугоплавкой фазы HfO_2 в ее составе. Это эквивалентно изменению соотношения компонентов в исходной реакционной смеси (табл. 3.3) в сторону увеличения содержания металлического гафния.

В рамках Договора о научно-техническом сотрудничестве между МАИ и АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково) в период с 05 октября 2022 г. по настоящее время успешно проведен широкий комплекс научно-исследовательских работ по интеграции разработанной технологии изготовления УККМ в действующий процесс получения изделий из УУКМ в АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково) [217].

4.3. Разработка жаростойкого УККМ в системе

$\text{C}_f/\text{C-HfC-HfB}_2\text{-TiC-TiB}_2\text{-NbC-NbB}_2\text{-B}_4\text{C}$ (состав II) на основе ФФС

4.3.1. Получение, состав, структура и физико-механические свойства УККМ

С целью увеличения стойкости к эрозии и абляции оксидной пленки, формирующейся при окислении УККМ, предложено скорректировать рецептурный состав реакционной смеси в сторону существенного увеличения доли гафния и снижения содержания ниобия и соединений титана (TiC , TiB_2) в сравнении с ранее исследованным составом (табл. 3.3). Это приведет к значительному росту доли тугоплавких фаз HfC и HfB_2 в матрице УККМ, а, значит, к увеличению доли тугоплавкого оксида HfO_2 ($T_{\text{пл}} \sim 2800^\circ\text{C}$) и снижению концентрации относительно легкоплавких фаз Nb_2O_5 ($T_{\text{пл}} = 1500 \pm 10^\circ\text{C}$) и TiO_2 ($T_{\text{пл}} = 1840 \pm 10^\circ\text{C}$) в составе формирующейся оксидной пленки.

Скорректированный состав реакционной смеси (для УККМ состава II) и расчетный состав продуктов окисления синтезируемых из нее компонентов приведены в табл. 4.2. При выполнении расчетов предполагали, что окисление карбидных и боридных фаз протекает главным образом в соответствии с уравнениями химических реакций (3.20), (3.22), (3.23), (3.29), (3.32) и (3.34). Полученное соотношение между оксидами HfO_2 , Nb_2O_5 и TiO_2 отвечает составу II, отмеченному на диаграммах фазовых превращений (рис. 3.9). Полагали, что переход от состава I к II обеспечит превалирование в пленке тугоплавких оксидов (HfO_2 , $\text{Hf}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$,

HfTiO₄), что увеличит ее сопротивление эрозионному уносу и абляции в скоростном потоке газов. Наличие в структуре пленки относительно легкоплавких оксидов (Ti_{1-y}Nb_yO_{2+0,5y}, TiNb₂O₇) позволит наделять ее залечивающими свойствами. Также считали, что по мере увеличения времени эксплуатации УККМ оксидная пленка будет эволюционировать в сторону повышения тугоплавкости, что связано с процессами испарения и механического уноса относительно легкоплавких ее компонентов под действием высоких температур и скоростного потока.

Табл. 4.2. Скорректированный состав реакционной смеси (для УККМ состава II) и расчетный состав продуктов окисления синтезируемых компонентов в соответствии с реакциями (3.20), (3.22), (3.23), (3.29), (3.32) и (3.34)

Доля	Hf	Nb	B ₄ C	TiC	TiB ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	TiO ₂
Скорректированный состав реакционной смеси								
вес. %	78,0	5,4	11,0	2,8	2,8	-	-	-
мол. %	55,9	7,4	25,5	6,0	5,2	-	-	-
об. %	48,7	5,2	36,3	4,7	5,1	-	-	-
Расчетный состав продуктов окисления синтезируемых компонентов								
вес. %	-	-	-	-	-	86,2	7,2	6,6
мол. %	-	-	-	-	-	79,0	5,2	15,8
об. %	-	-	-	-	-	75,0	11,5	13,5

Методика изготовления образцов жаростойких УККМ на основе ФФС приведена в разделе 2.2.3. В соответствии с ней получена опытная партия плоских образцов УККМ (состав II, ФФС) в виде 4-х плит размером 200×100×5,2 мм. Далее посредством резки алмазным кругом и сверления трубчатым алмазным сверлом из них изготовлены образцы для последующих экспериментальных и исследовательских работ.

Средний привес образцов на стадии пироуплотнения составил 37-38 вес. %, что эквивалентно содержанию ПУ в структуре УККМ (состав II, ФФС) на уровне 27-28 вес. %. Двукратное увеличение доли ПУ по сравнению с УККМ (состав I, ФФС) (раздел 4.2.1) при идентичности режима пироуплотнения свидетельствует о более развитой пористой структуре заготовок состава II. Это является следствием значительного роста коэффициента полидисперсности¹ порошка реакционной смеси скорректированного состава (табл. 4.2) относительно исходного (табл. 3.3) ввиду двукратного увеличения (с 39 до 78 вес. %) содержания Hf с размером частиц 1-3 мкм (раздел 2.1). Повышение коэффициента полидисперсности порошка ухудшает компактность расположения его частиц в межслоевом

¹ коэффициент полидисперсности – это отношение $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$, характеризующее ширину распределения частиц по размерам, где D_i – показывает, что объемная доля частиц, равная i %, имеет размер $\leq D$.

пространстве заготовок. Все результаты исследований, приведенные в разделе 4.3, относятся именно к образцам этой партии.

Тем не менее, следует отметить, что дополнительное диспергирование порошка реакционной смеси позволяет значительно снизить коэффициент полидисперсности, т.е. увеличить гомогенность порошка и, как следствие, улучшить компактность расположения частиц в межслоевом пространстве заготовок. Для данных образцов средний привес на стадии пироуплотнения (при идентичности режима) составил 13,5-14,1 вес. %, что эквивалентно содержанию ПУ в структуре получаемого УККМ на уровне 11,9-12,3 вес. %. Однако, изменение дисперсности реагентов приводит к изменениям кинетики взаимодействия *in situ*, полноты конверсии и спекания. Это определяет формирование иной структуры матрицы, а, следовательно, оказывает влияние на физико-механические, эксплуатационные и функциональные свойства композита, что требует дальнейшего изучения. Данное направление является одним из предметов исследования, проводимого в рамках Договора о научно-техническом сотрудничестве между МАИ и АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково) в период с 05 октября 2022 г. по настоящее время. Результаты этих работ и данные по гранулометрическому составу порошков реакционных смесей представляют ноу-хау и по этой причине не раскрываются.

В табл. 4.3 представлены результаты РФА изготовленного УККМ. Дифрактограмма с расшифровкой брэгговских рефлексов приведена на рис. 4.7.

Табл. 4.3. Фазовый состав матрицы полученного УККМ (состав II, ФФС) по данным РФА

Фаза		HfC	HfB ₂	m-HfO ₂	NbC	NbB ₂	TiC	TiB ₂
Пространственная группа		Fm-3m	P6/mmm	P21/c	Fm-3m	P6/mmm	Fm-3m	P6/mmm
Номер карточки ICDD		030-65-8751	010-89-3651	010-78-0049	010-89-3830	010-75-9205	000-31-1400	010-85-2084
Доля фазы, вес. %		42,6	42,6	1,0	2,0	3,9	следы	7,9
Доля фазы, мол. %		36,8	35,0	0,8	3,1	5,6	следы	18,7
Доля фазы, об. %		33,9	38,7	1,0	2,6	5,8	следы	18,0
Параметры ячейки: расчетные (для эталона), Å	<i>a</i>	4,626 (4,623)	3,1414 (3,139)	5,1306 (5,117)	4,4743 (4,4691)	3,108 (3,1076)	(4,330)	3,0608 (3,031)
	<i>b</i>	-	-	5,1381 (5,1754)	-	-	-	-
	<i>c</i>	-	3,4744 (3,473)	5,3251 (5,2915)	-	3,2873 (3,2844)	-	3,193 (3,2377)
	угол, °	90	$\gamma = 120$	$\beta = 99,26 (99,216)$	90	$\gamma = 120$	90	$\gamma = 120$
Плотность, г/см ³		12,807	11,212	10,107	7,807	6,88	4,902	4,481

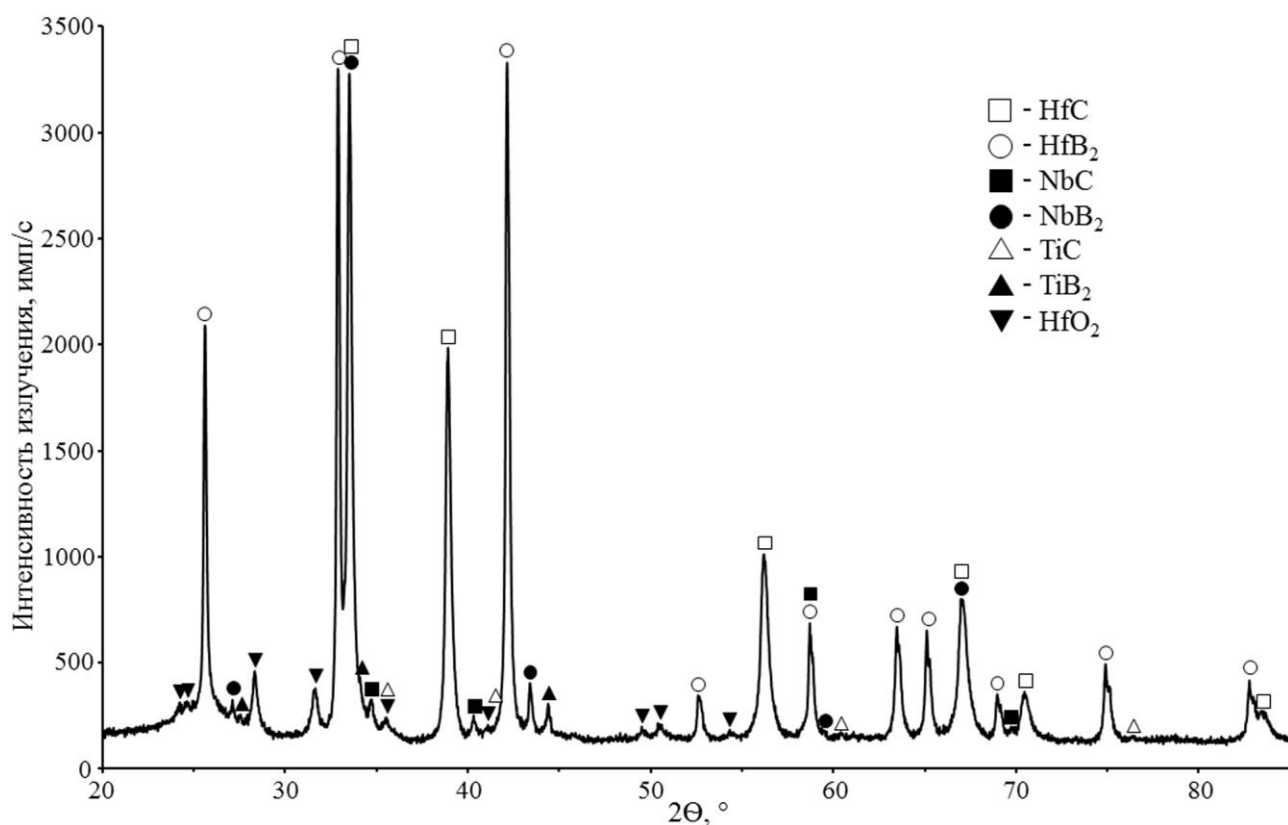


Рис. 4.7. Типичная дифрактограмма полученного УККМ (состав II, ФФС)

Основными фазами в структуре синтезированной матрицы УККМ являются соединения гафния – HfC и HfB_2 . Их суммарная доля (вес. %) в 1,8 раза выше (табл. 4.3), чем в матрицах УККМ состава I на ТДМФСН (табл. 3.4) и ФФС (табл. 4.1). В незначительном количестве содержатся дибориды TiB_2 и NbB_2 в гексагональной модификации и карбиды NbC и TiC в кубической сингонии. Также установлено присутствие ~ 1 вес. % фазы $m\text{-HfO}_2$ в моноклинной модификации. Вероятно, данная фаза является примесной в исходном порошке гафния. Двукратное (вес. %) увеличение доли Hf в реакционной смеси скорректированного состава (табл. 4.2) в сравнении с ранее рассмотренным составом (табл. 3.3) обусловило рост содержания оксида $m\text{-HfO}_2$ в матрице композита состава II, что позволило его достоверно идентифицировать. По-видимому, его доля в УККМ состава I на ТДМФСН и ФФС ниже уровня чувствительности метода РФА. Кроме того, по линии фона констатируется присутствие в структуре аморфного углерода (широкие диффузные линии в области углов $2\theta = 20\text{-}30$ и $40\text{-}45^\circ$). Методом РФА фазу B_4C на основе легких элементов невозможно идентифицировать на фоне тяжелых фаз с гафнием и ниобием из-за существенного различия в коэффициенте линейного ослабления рентгеновского излучения. Изменение параметров решеток в синтезированных фазах в сравнении с эталонными значениями (табл. 4.3) свидетельствует об их допировании разнородными катионами и/или о незначительном отклонении химического состава фаз от стехиометрии.

Результаты РФА хорошо коррелируют с данными СЭМ и ЭДС.

На рис. 4.8 приведены микроструктуры поперечного сечения полученного УККМ. Его структура представлена чередующимися слоями углеродной ткани толщиной $\sim 0,4$ мм, разделенными относительно компактными слоями матрицы толщиной $\sim 0,48-0,64$ мм (рис. 4.8, а).

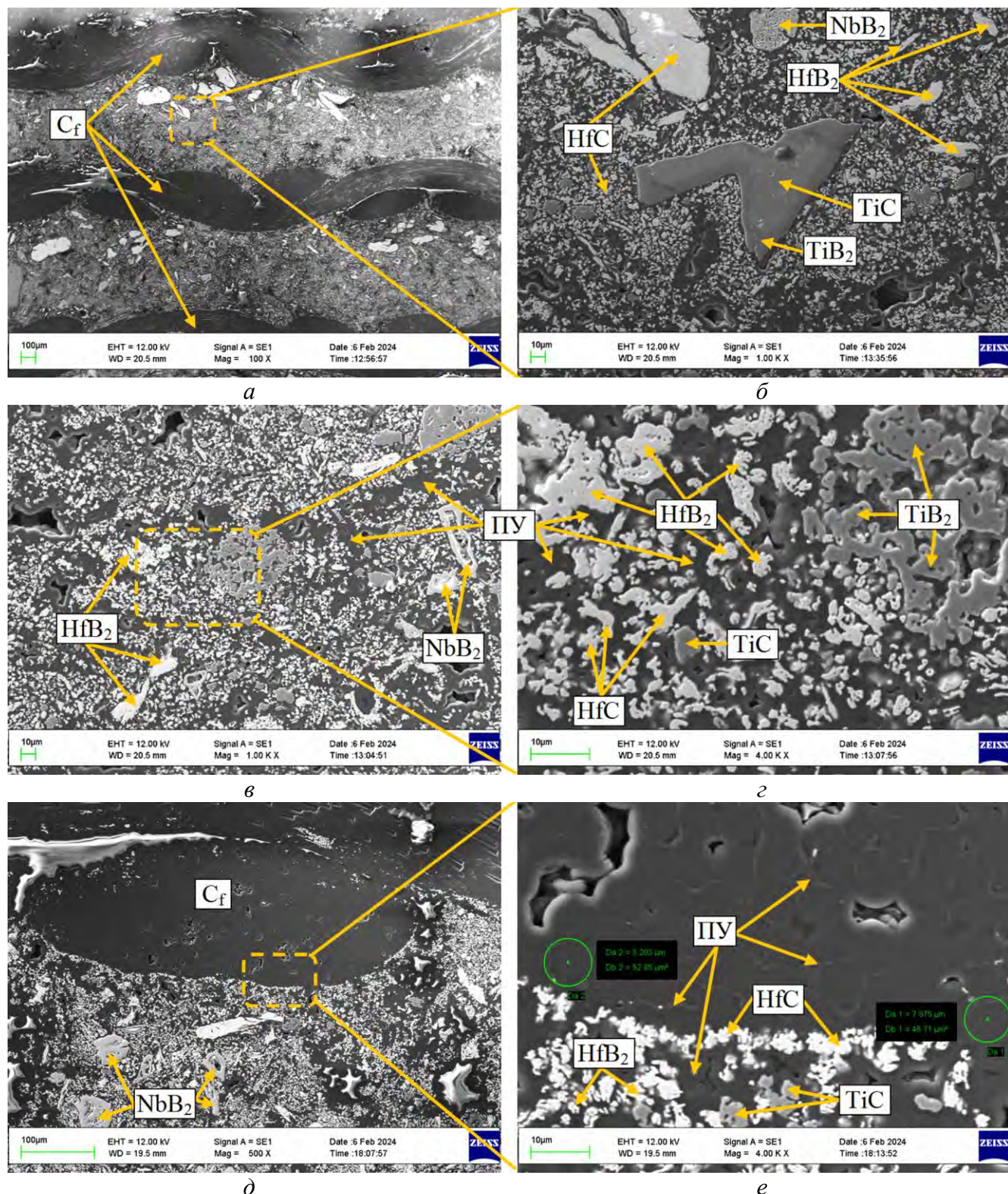


Рис. 4.8. Микроструктуры поперечного сечения полученного УККМ (состав П, ФФС):

(а) – $\times 100$; (б, в) – $\times 1000$; (г, е) – $\times 4000$; (д) – $\times 500$

Матрица главным образом представлена фрагментарно спеченными полиэдрическими частицами синтезированных HfC и HfB_2 (рис. 4.8, б, в, г, д, е). Доля частиц вторичных фаз NbC и NbB_2 , а также первичных фаз TiC , TiB_2 и B_4C в структуре значительно ниже, чем в матрице УККМ (состав I, ФФС) (рис. 4.3, б, г). Размеры частиц вторичных фаз коррелируют с дисперсностью исходных металлических порошков, используемых при приготовлении реакционной смеси. Морфология частиц TiC и TiB_2 идентична используемым исходным порошкам. Присутствие в структуре первичных частиц B_4C (не показаны на рис. 4.8) и зерен в виде карбидных ядер в боридных оболочках (например, рис. 4.8, б) указывают на неполную конверсию реагентов при синтезе *in situ*. Все отмеченные частицы относительно равномерно распределены по объему матрицы. Между частицами, на поверхности монофиламентов волокон и в межфиламентном пространстве содержится пироуглерод (рис. 4.8, в, г, е), доля которого выросла в сравнении с матрицей УККМ (состав I, ФФС) (рис. 4.3, г, д, е). Следы структурной деградации и карбидизации волокон не обнаружены.

Таким образом, матрица композита является комбинированной. Она представлена частично спеченной керамикой в системе $\text{HfC-HfB}_2\text{-TiC-TiB}_2\text{-NbC-NbB}_2\text{-B}_4\text{C}$, пиролитическим углеродом и коксом фенолформальдегидной смолы. Реакционное взаимодействие в системе $\text{Hf-Nb-B}_4\text{C-C-TiC-TiB}_2$ подробно рассмотрено в разделе 3.4.3. На стадии карбонизации ФФС происходит карбидизация Hf и Nb с синтезом HfC и NbC в соответствии с реакциями (3.5) и (3.6). На стадии ВТО открывается возможность для борирования карбидов HfC , NbC и TiC бором из B_4C по реакциям (3.2), (3.4) и (3.14) соответственно. Это обуславливает переход системы в более термодинамически устойчивое состояние с образованием диборидов HfB_2 , NbB_2 и TiB_2 .

Значения открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей УККМ (состав II, ФФС), определенные методом гидростатического взвешивания на образцах с размерами $10 \times 10 \times 5,2$ мм, составили 13,36 %, 2,042 и $2,357 \text{ г/см}^3$ соответственно.

По результатам испытаний образцов размером $52 \times 26 \times 5,2$ мм на трехточечный поперечный изгиб средние значения предела прочности и модуля упругости составили 66,9 МПа и 10 ГПа соответственно, а максимальный прогиб и предельные деформации – 0,604 мм и 0,94 %. Типичный пример экспериментальной диаграммы в координатах напряжение-деформация и фотография внешнего вида образца в процессе испытания представлены на рис. 4.9. Разрушение образцов начиналось с образования трещин в области сжатия (со стороны нагружающего пуансона) и далее сопровождалось межслоевым расслоением.

Снижение плотности и характеристик механических свойств полученного композита в сравнении с УККМ (состав I, ФФС) обусловлено увеличением доли ПУ в матрице и пористости

ее структуры вследствие роста коэффициента полидисперсности реагентов. Пироуглерод характеризуется следующими свойствами [250]: плотность 1,6-2,1 г/см³, предел прочности на растяжение и сжатие 20,8-42,7 и 56-75,5 МПа соответственно, модуль упругости 14,92 ГПа.

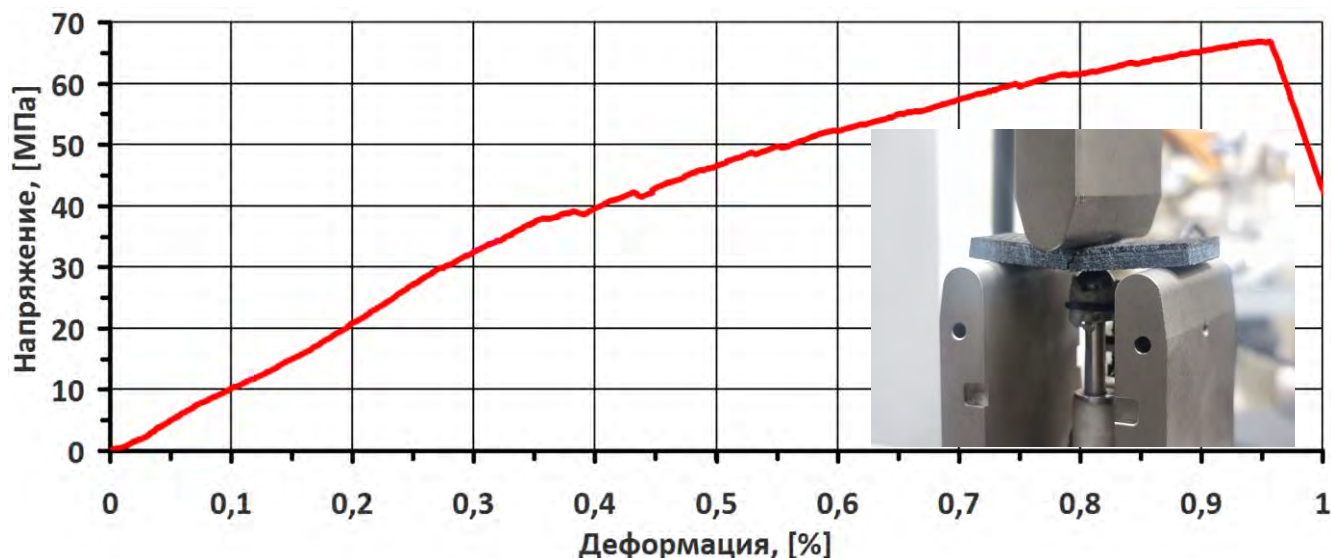


Рис. 4.9. Типичная диаграмма деформирования по результатам испытания на трехточечный поперечный изгиб образца УККМ (состав II, ФФС) и его внешний вид в процессе испытания

4.3.2. Результаты огневых испытаний УККМ в скоростном потоке воздушной плазмы (внешняя задача). Эксплуатационные и функциональные свойства УККМ

Методика проведения огневых экспериментов, моделирующих внешнюю задачу аэродинамики и теплопереноса, изложена в разделе 2.5.1. Три образца из полученного УККМ диаметром 30 мм и толщиной 5,2 мм испытывали в условиях аэрогазодинамического обтекания и ступенчатого нагрева скоростным потоком воздушной плазмы по режиму 1. Типичные результаты одного из огневого эксперимента представлены на рис. 4.10, включая изображение лицевой поверхности образца после испытаний.

Давление в форкамере подогревателя P_0 (кривая 1) изменяли от 5 до 25 кПа через каждые 5 кПа. Выдержка на каждой ступени составляла 60 с кроме последней, на которой она была увеличена до 150 с. Мощность анодного питания генератора плазмотрона W_a (кривая 2) увеличивали в течение первых 100-а секунд до величины 240-250 кВт и далее не изменяли. При этом яркостная температура T_b в критической точке лицевой поверхности образца (кривая 3) ступенчато возрастала в диапазоне от 800 до 2400 К. Вместе с тем тыльная поверхность образца не нагревалась выше $T_b = 1800$ К (кривая 5). Это свидетельствует о высоких термобарьерных свойствах формируемой при окислении оксидной пленки. Общее время каждого огневого эксперимента по режиму 1 составило ~ 500 с. Изменение термодинамической (истинной) температуры T_w в критической точке лицевой поверхности образца с учетом $\varepsilon_\lambda = 0,5$

представлено на кривой 4 (рис. 4.10). Видно, что в процессе газодинамического эксперимента T_w ступенчато возрастала в диапазоне от 850 до 2700 К.

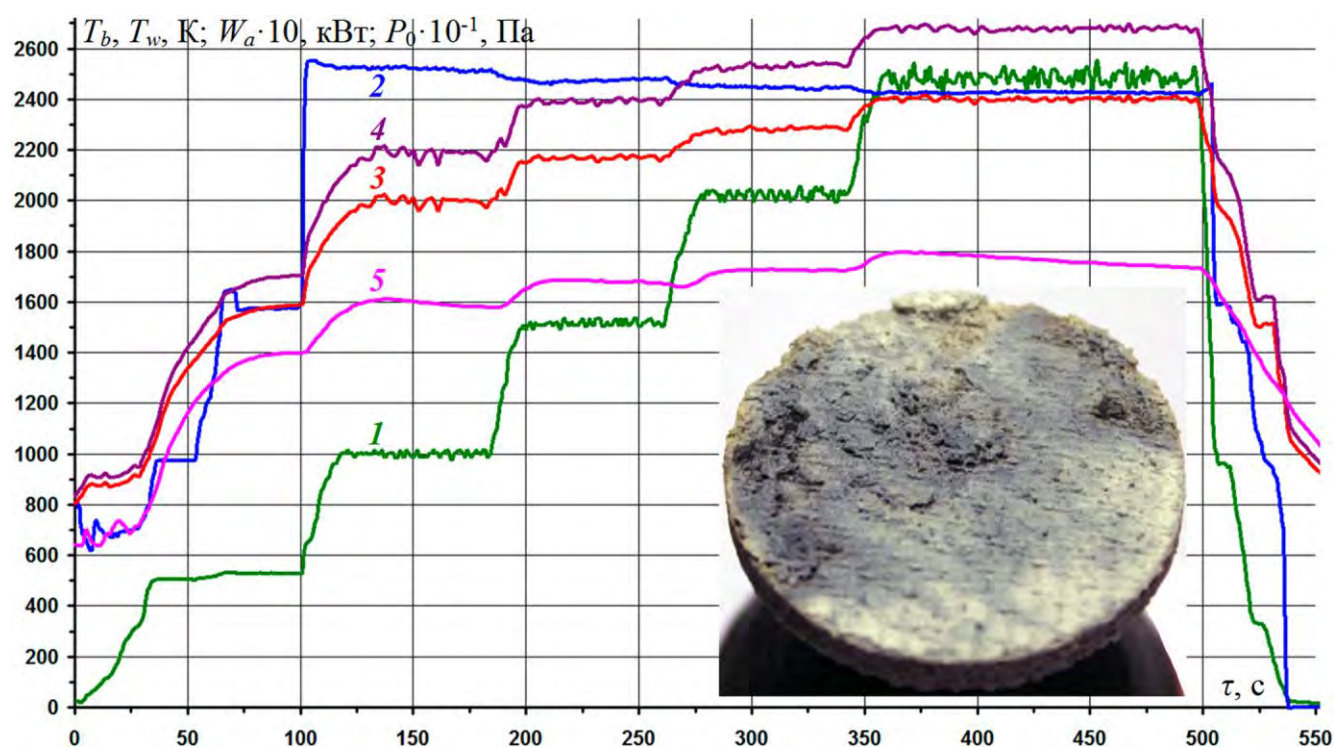


Рис. 4.10. Результаты огневых испытаний образца УККМ (состав II, ФФС) по режиму 1 и типичный внешний вид лицевой поверхности после эксперимента. 1 – давление в форкамере подогревателя P_0 ; 2 – мощность анодного питания генератора плазмотрона W_a ; 3, 5 – яркостная температура T_b в критической точке на лицевой и тыльной поверхностях соответственно; 4 – термодинамическая температура T_w в критической точке на лицевой поверхности

В целом по всем трем образцам УККМ установлена хорошая воспроизводимость опытных данных. Это свидетельствует об идентичности физико-химических процессов, происходящих при взаимодействии композита с воздушной плазмой, и о малой величине случайных ошибок. Средние скорости линейного уноса и потери массы образцами за все время огневого эксперимента по режиму 1 составили 3,13-3,29 мкм/с и 3,85-4,09 мг/с соответственно (раздел 2.5.3). Оценочное значение константы скорости совместной гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода на поверхности пленки при $T_w \sim 2700$ К составило $K_w \approx 30$ м/с (раздел 2.5.5).

Другие три образца из полученного УККМ диаметром 30 мм и толщиной 5,2 мм испытывали в условиях аэрогазодинамического обтекания и нагрева скоростным потоком воздушной плазмы по режиму 2. Огневые эксперименты проводили при постоянных значениях давления в форкамере подогревателя $P_0 = 45$ кПа (кривая 1) и мощности анодного питания генератора плазмотрона $W_a = 225-230$ кВт (кривая 2). Продолжительность каждого

эксперимента по режиму 2 составила ~ 1200 с. Данный режим характеризуется более высокими теплонапряженностью и продолжительностью в сравнении с режимом 1. Типичные результаты одного из испытаний представлены на рис. 4.11, включая изображение лицевой поверхности образца после воздействия потока.

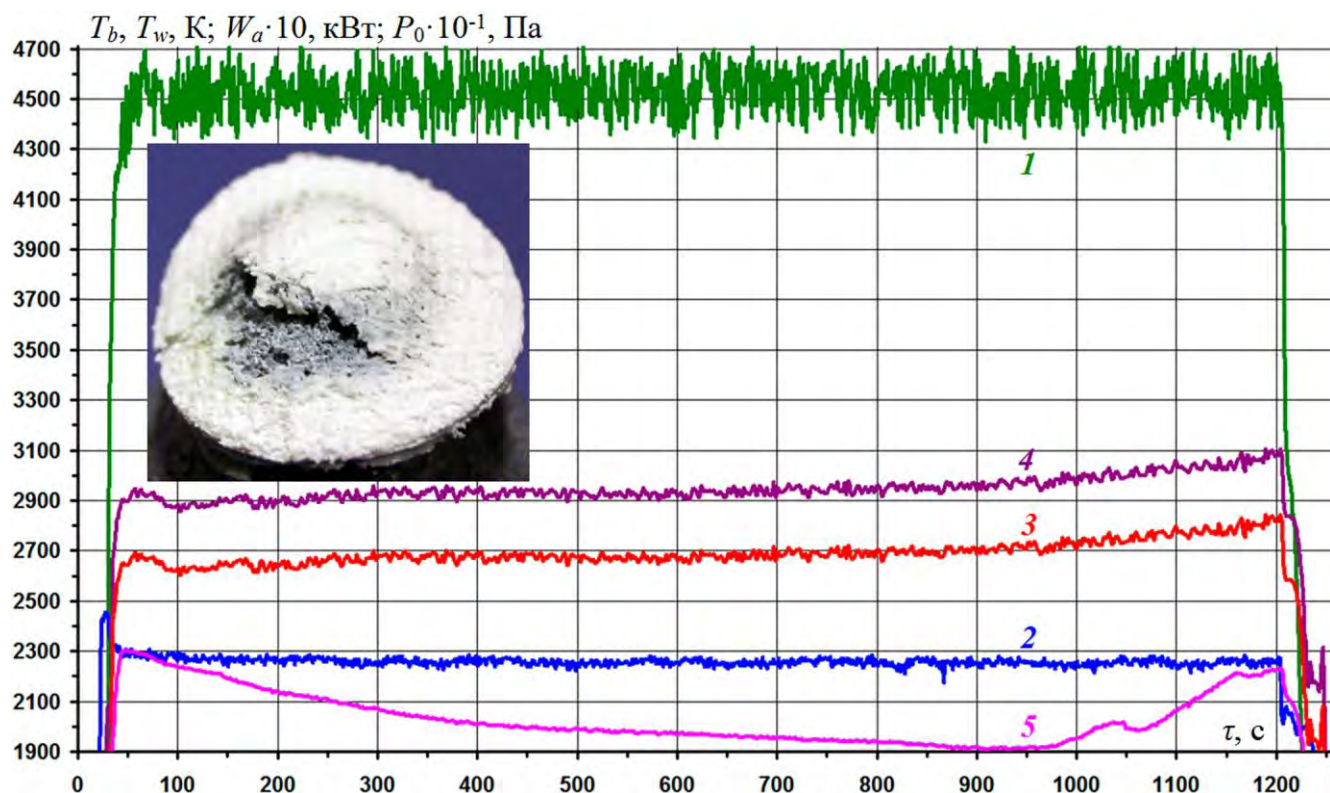


Рис. 4.11. Результаты огневых испытаний образца УККМ (состав II, ФФС) по режиму 2 и типичный внешний вид лицевой поверхности после эксперимента. 1 – давление в форкамере подогревателя P_0 ; 2 – мощность анодного питания генератора плазмотрона W_a ; 3, 5 – яркостная температура T_b в критической точке на лицевой и тыльной поверхностях соответственно; 4 – термодинамическая температура T_w в критической точке на лицевой поверхности

Яркостная температура T_b в критической точке лицевой поверхности образца (кривая 3) постепенно возрастала в диапазоне от 2600 до 2840 К. Вместе с тем тыльная поверхность образца не нагревалась выше $T_b = 2230$ К (кривая 5). Это свидетельствует о высоких термобарьерных свойствах формируемой при окислении оксидной пленки. Изменение термодинамической (истинной) температуры T_w в критической точке лицевой поверхности образца с учетом $\epsilon_\lambda = 0,5$ представлено на кривой 4 (рис. 4.11). Видно, что в процессе газодинамического эксперимента T_w постепенно возрастала в диапазоне от 2800 до 3100 К.

Как и прежде, по всем трем образцам УККМ установлена хорошая воспроизводимость опытных данных. Средние скорости линейного уноса и потери массы образцами за все время огневого эксперимента по режиму 2 составили 2,45-2,61 мкм/с и 3,08-3,28 мг/с соответственно (раздел 2.5.3). Важно отметить некоторые особенности.

Во-первых, постепенное утонение образцов в результате окисления углеродной части композита, механического уноса относительно легкоплавких компонентов пленки и абляции приводило к потере устойчивости их формы непосредственно в процессе экспериментов. Так, начиная с ~ 1100 секунды от начала испытаний, форма образцов под действием потока превращалась из цилиндрической в грибовидную (рис. 4.11), что обусловлено снижением жесткости композита.

Во-вторых, всесторонний макроскопический осмотр образцов после огневых экспериментов показал, что они практически насквозь окислены. Их структура главным образом представлена оксидной керамикой на основе HfO_2 с градиентным распределением пористости по толщине – от практически беспористой оплавленной пленки снаружи до высокопористого спека с отдельными небольшими включениями неокисленных компонентов, в том числе углеродных волокон, с тыльной стороны. Тугоплавкость и каркасность структуры обеспечили относительно низкую скорость линейного уноса пленки, а высокая плотность образующегося оксида HfO_2 ($10,11 \text{ г/см}^3$) обусловила невысокую скорость массового уноса.

В-третьих, практически сквозное окисление образцов свидетельствует о фактически полном исчерпании ресурса защитного действия УККМ к моменту окончания газодинамического эксперимента по режиму 2. Т.е. при увеличении продолжительности испытания массоперенос кислорода через окисленный образец заметно возрастет из-за высокой анионной проводимости HfO_2 , пористой структуры пленки и вырождения заживающей фазы.

Оценочное значение коэффициента теплопроводности полученного УККМ с учетом образовавшейся оксидной пленки составило $3,3\text{--}3,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ при температуре $T_w \sim 3000 \text{ К}$ (раздел 2.5.6). Оценочное значение константы скорости совместной гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода на поверхности пленки при $T_w \sim 3000 \text{ К}$ составило $K_w \approx 34 \text{ м/с}$ (раздел 2.5.5).

Важно отметить, что при реализованных ультравысоких температурах на поверхности композита $T_w \sim 3000\text{--}3100 \text{ К}$ рекомбинация по классическим адсорбционным механизмам Или-Райдила и Ленгмюра-Хиншельвуда [246] практически невозможна. Следовательно, имеет место новый (ранее никем не описанный) механизм гетерогенных каталитических реакций, основанный на явлении ионной имплантации в кристаллическую структуру на основе HfO_2 атомарного кислорода и последующих актах рекомбинации с его участием. Не исключается также возможность реализации одновременной ионной соимплантации атомов кислорода и азота. Однако эти вопросы требуют отдельного детального рассмотрения и выходят за рамки настоящего исследования.

4.3.3. Результаты структурных исследований УККМ после огневых испытаний и его стойкость к абляции

В табл. 4.4 представлены результаты РФА лицевой поверхности УККМ после огневого эксперимента в скоростном потоке воздушной плазмы по режиму 1, приведенному на рис. 4.10. Дифрактограмма с расшифровкой брэгговских рефлексов изображена на рис. 4.12.

Табл. 4.4. Фазовый состав наружной части лицевой поверхности УККМ (состав II, ФФС) после огневого эксперимента в скоростном потоке воздушной плазмы по режиму 1, приведенному на рис. 4.10

Фаза		m-HfO ₂	HfTiO ₄
Пространственная группа		P21/c	Pnab
Номер карточки ICDD		010-78-0050	000-40-0794
Доля фазы, вес. %		95,7	4,3
Параметры ячейки: расчетные (для эталона)	<i>a</i> , Å	5,1018 (5,1170)	5,053 (5,0405)
	<i>b</i> , Å	5,1589 (5,1754)	5,575 (5,5696)
	<i>c</i> , Å	5,2778 (5,2915)	4,751 (4,7411)
	угол, °	β = 99,16 (99,216)	90
Плотность, г/см ³		10,107	7,246

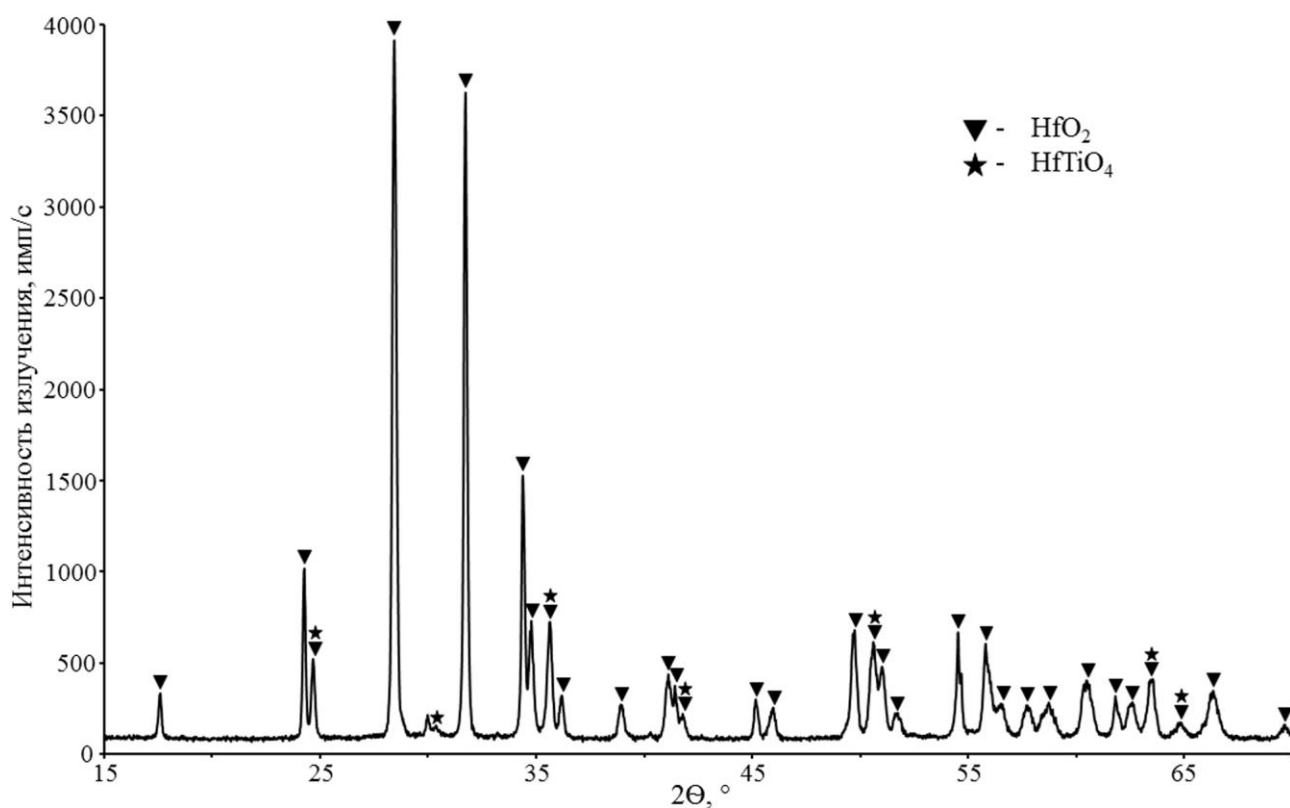


Рис. 4.12. Типичная дифрактограмма с лицевой поверхности УККМ (состав II, ФФС) после огневого эксперимента в скоростном потоке воздушной плазмы по режиму 1, приведенному на рис. 4.10

Основной фазой в составе наружного слоя композита после абляции является оксид гафния в моноклинной модификации $m\text{-HfO}_2$. Идентифицированные параметры решетки фазы $m\text{-HfO}_2$ значительно снижены по сравнению с параметрами ячейки эталона (табл. 4.4). Это обусловлено введением в решетку катионов титана с меньшим атомным радиусом, чем у гафния (1,45 против 1,56 Å соответственно [251]). Т.е. наружный слой оксидной пленки главным образом представлен смешанным твердым раствором $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ в моноклинной сингонии. Также по данным РФА в составе пленки содержится 4,3 вес. % фазы HfTiO_4 в орторомбической модификации. Идентифицированные параметры ее решетки увеличены по сравнению с параметрами ячейки эталона (табл. 4.4). Это свидетельствует о нестехиометрическом соотношении катионов Hf^{4+} и Ti^{4+} в фазе $(\text{Hf}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4)$, что вызвано частичным испарением TiO_2 в условиях испытаний.

На рис. 4.13 представлены микроструктуры поперечного шлифа с лицевой поверхности образца УККМ после огневого эксперимента в скоростном потоке воздушной плазмы по режиму 1, приведенному на рис. 4.10. Шлиф готовили после отделения наружного рыхлого слоя на основе $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ и $\text{Hf}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$, с которого снимали дифрактограмму, приведенную на рис. 4.12. Изучение оксидной пленки проводили на небольшом удалении от окрестности критической точки (эпицентра воздействия потока). Эта же область представлена для наглядности на рис. 4.14 в виде отдельных рентгеновских карт распределения элементов и многослойного комбинированного изображения, созданного на основе совмещения электронного снимка и рентгеновских карт.

Методами СЭМ и ЭДС установлено, что оксидная пленка толщиной ~ 320-350 мкм под наружным слоем на основе $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ и $\text{Hf}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ имеет слоистое строение. Первый подслой толщиной 28-34 мкм представлен главным образом смешанным твердым раствором $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ с широкой областью гомогенности ($0,7 \leq x \leq 0,9$, $0,1 \leq y \leq 0,3$). Ниже располагается подслей толщиной 55-70 мкм, матрицей в котором выступает та же фаза $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ (рис. 4.13, а, б). Внутри матрицы содержится множество вторичных частиц NbB_2 округлой формы. Установлено, что доля катионов титана в этих двух слоях возрастает по мере продвижения вглубь, что наглядно отражают данные элементного картирования (рис. 4.14, а, б, д).

Ниже находится гетерогенный подслей на основе твердого раствора $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ с широкой областью гомогенности (рис. 4.13, в, з). Различаются, как минимум, три типа зерен с разным соотношением катионов Hf^{4+} и Ti^{4+} : светлые ($0,1 \leq x \leq 0,3$), светло-серые ($0,4 \leq x \leq 0,6$) и темно-серые ($0,7 \leq x \leq 0,8$). Зерна с большим содержанием гафния выглядят более светлыми в режиме отраженных электронов благодаря композиционному контрасту, обусловленному

различием масс атомов в составе фаз. Концентрация ниобия в этом подслое составляет $\sim 0,8-1,3$ ат. %, что наглядно отражают данные элементного картирования (рис. 4.14, а, б, в).

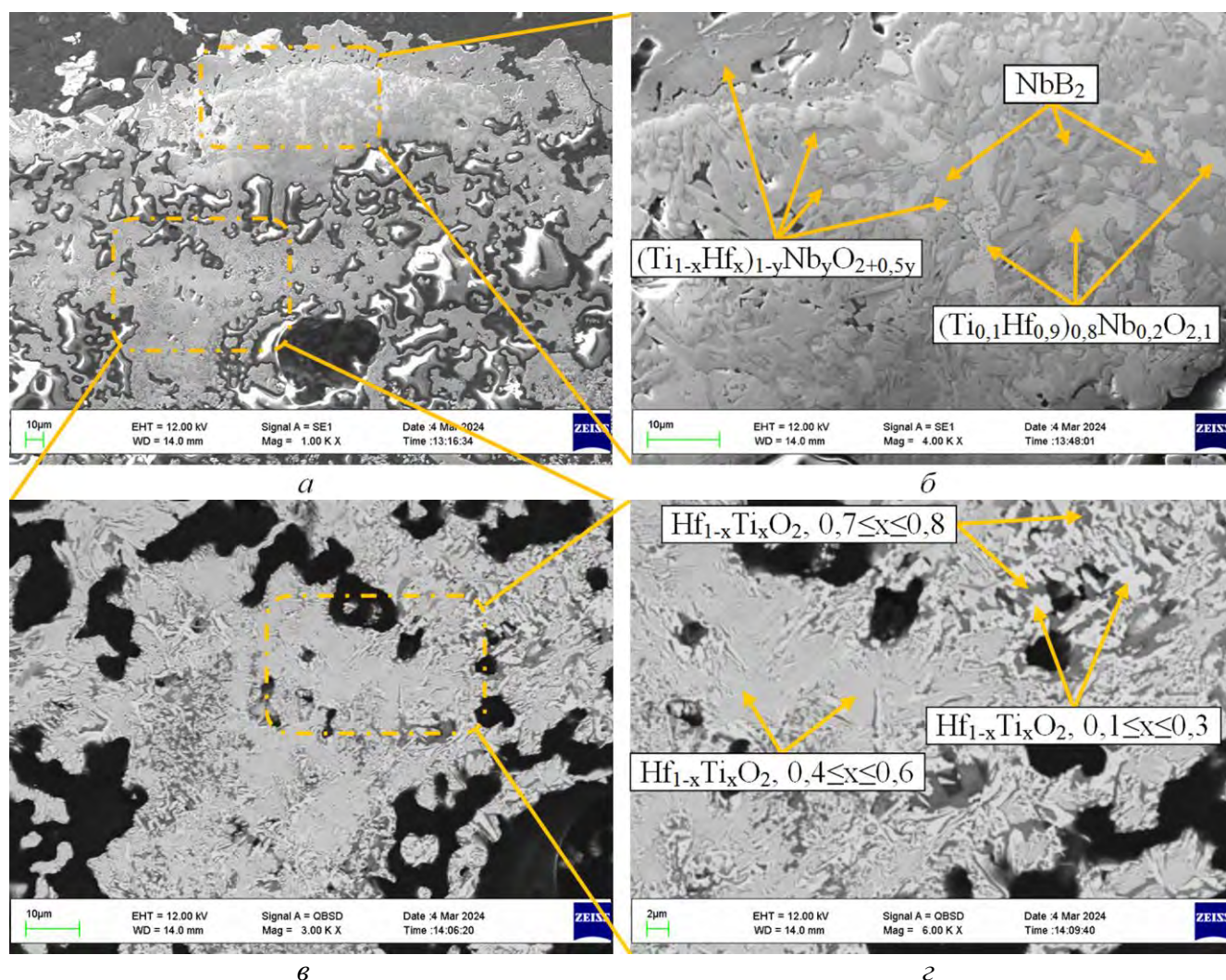


Рис. 4.13. Микроструктуры поперечного шлифа с лицевой поверхности образца УККМ (состав II, ФФС) на небольшом удалении от окрестности эпицентра воздействия скоростного потока воздушной плазмы по режиму 1, приведенному на рис. 4.10, после отделения наружного рыхлого слоя на основе $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ и $\text{Hf}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$.

Увеличения: (а) – $\times 1000$; (б) – $\times 4000$; (в) – $\times 3000$; (г) – $\times 6000$

Ближе к границе раздела с неокисленной частью УККМ в пленке появляются дисперсные частицы структурных составляющих матрицы – HfC , HfB_2 , TiC , TiB_2 , NbC , NbB_2 , B_4C , а также отдельные включения фазы TiC_xO_y .

Следует отметить, что в результате термохимического взаимодействия УККМ со скоростным потоком воздушной плазмы по режиму 1, приведенному на рис. 4.10, в эпицентре воздействия происходит полное выгорание лишь 2-ух из 7-ми углеродных слоев композита (наружного и следующего за первым компактным слоем матрицы толщиной $\sim 0,48-0,64$ мм). Это свидетельствует о сохранении ресурса защитного действия УККМ к моменту окончания

огневого эксперимента по режиму 1, что, наряду с невысокими скоростями линейного и массового уноса (раздел 4.3.2), подтверждает высокую стойкость композита к абляции в этих условиях. Пассивация поверхности УККМ в результате формирования и эволюции гетерогенной оксидной пленки существенно замедляет развитие окисления вглубь и деградацию структуры композита. Химические реакции, описывающие эти процессы, аналогичны рассмотренным в разделе 3.4.6 (реакции (3.20)-(3.47)).

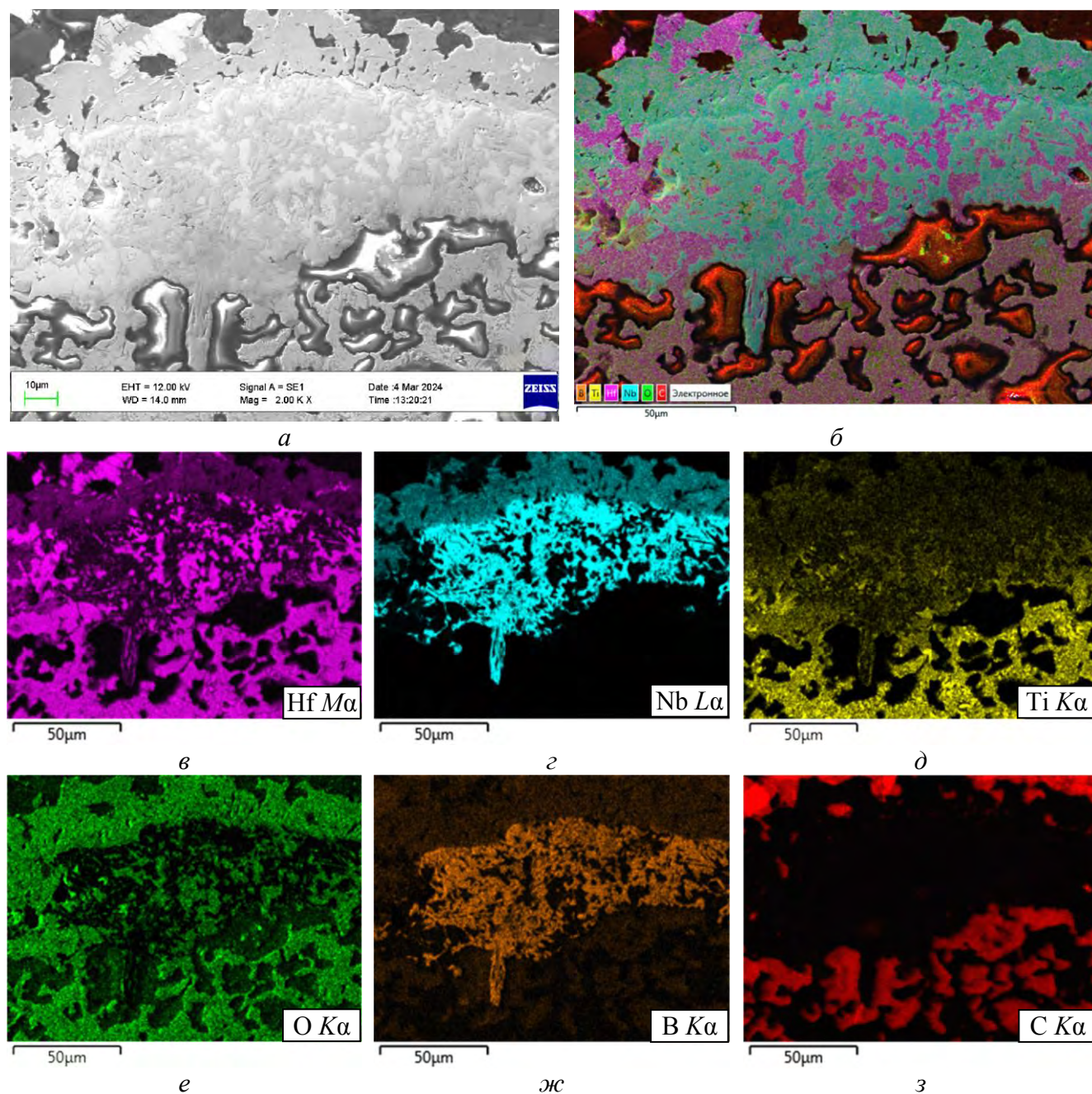


Рис. 4.14. Элементное картирование микроструктуры поперечного шлифа, приведенной на рис. 4.13, *a*: (*a*) – изображение во вторичных электронах при увеличении $\times 2000$; (*б*) – комбинированное изображение; (*в-з*) – карты распределения элементов в характеристическом рентгеновском излучении: Hf Ma_1 (*в*); Nb La_1 (*з*); Ti Ka_1 (*д*); O Ka_1 (*е*); B $Ka_{1,2}$ (*ж*); C $Ka_{1,2}$ (*з*)

4.3.4. Результаты огневых испытаний УККМ в скоростном потоке воздуха (внутренняя задача) и его стойкость к абляции

Методика проведения огневых экспериментов, моделирующих внутреннюю задачу аэродинамики и теплопереноса, изложена в разделе 2.5.2. Три образца толщиной 5,2 мм из полученного УККМ испытывали в условиях аэрогазодинамического обтекания и нагрева потоком воздуха, набегающего со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа. Типичные результаты одного из огневого эксперимента представлены на рис. 4.15, включая изображение лицевой поверхности образца до и после испытаний. Длительность огневого эксперимента составляла 30 с – при реализации температуры на поверхности образцов 2050 °С, 30 с – при повышении температуры до 2300 °С и 240 с – при снижении температуры до 2000 °С. Средняя скорость линейного уноса композита за все время огневого эксперимента по данному режиму составила 7,5-8,5 мкм/с (раздел 2.5.3). Увеличение скорости уноса материала по сравнению с абляционной стойкостью при испытаниях в условиях внешней задачи (раздел 4.3.2) обусловлено существенным ростом механического воздействия скоростного потока на оксидную пленку в результате повышения давления газов на 2 порядка (с ~ 2,5-4,5 до 110 кПа). Фото внешнего вида образца после огневого эксперимента демонстрирует существенное снижение доли застывших капель расплава, выдуваемого потоком из эпицентра воздействия, в сравнении с УККМ (состав I, ФФС).

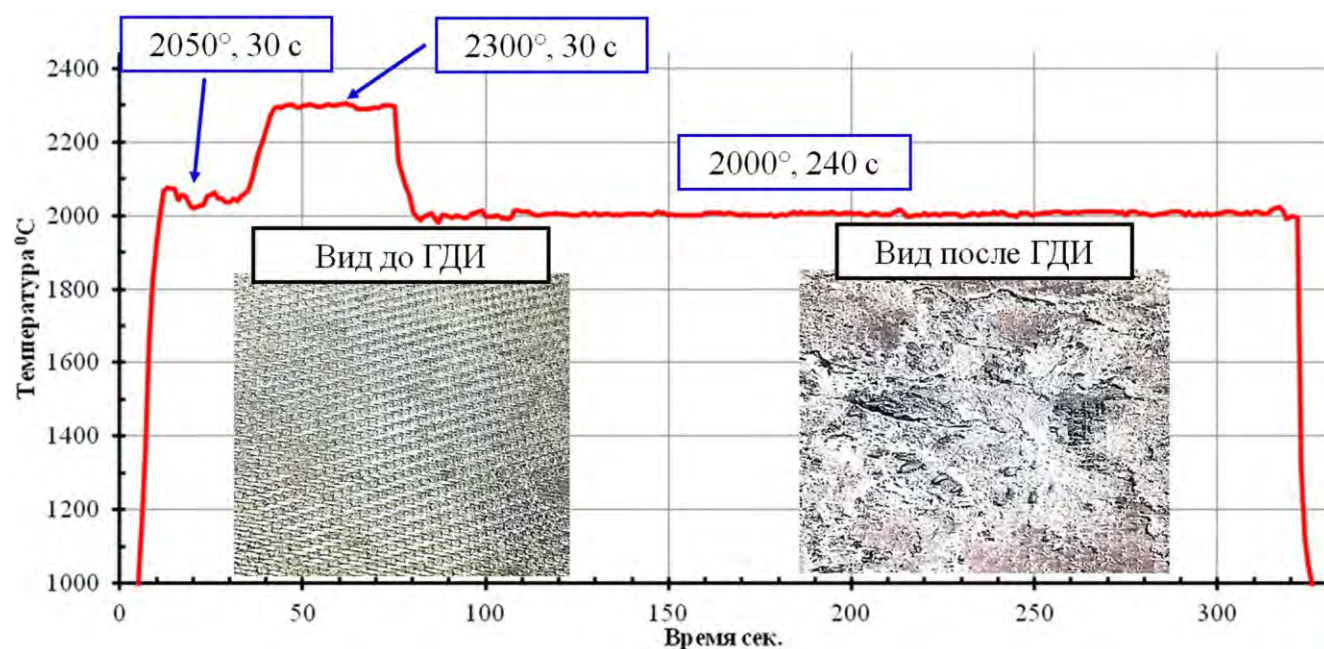


Рис. 4.15. Типичные результаты огневых испытаний образца УККМ (состав II, ФФС):
изменение температуры в центре пятна нагрева во времени и внешний вид
лицевой поверхности до и после эксперимента

Меньшие температура поверхности и время воздействия потока на УККМ в сравнении с режимами, реализованными в условиях внешней задачи (раздел 4.3.2), снизили интенсивность испарения оксидов Nb_2O_5 и TiO_2 , что позволило получить дополнительную информацию о структуре наружной части формируемой оксидной пленки.

Синтез *in situ* твердого раствора $(\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ с широкой областью гомогенности ($0,6 \leq x \leq 0,8$, $0,1 \leq y \leq 0,3$) обеспечивает диффузионный режим окисления композита после перехода фазы в вязко-текучее состояние. Растекание ее по поверхности (рис. 4.16, а) обуславливает капсулирование нижележащих слоев, т.е. способствует снижению газопроницаемости оксидной пленки. Области с большей долей ниобия имеют структуру типа «шагрень» (рис. 4.16, а), т.е. характеризуются более разветвленной поверхностью. По мере их насыщения катионами Nb^{5+} в результате восходящего к поверхности массопереноса наблюдается выкристаллизовывание дендритов комплексного оксида $(\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x})_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ ($0,7 \leq x \leq 0,9$) (рис. 4.16, б). Это соотносится с фазами в окрестности состава II на диаграммах состояния для гетерогенной системы Nb_2O_5 - TiO_2 - HfO_2 (рис. 3.9). Формирование дендритов приводит к появлению эффекта естественного армирования оксидной пленки, а, следовательно, к дополнительному увеличению сопротивления эрозионному уносу в потоке.

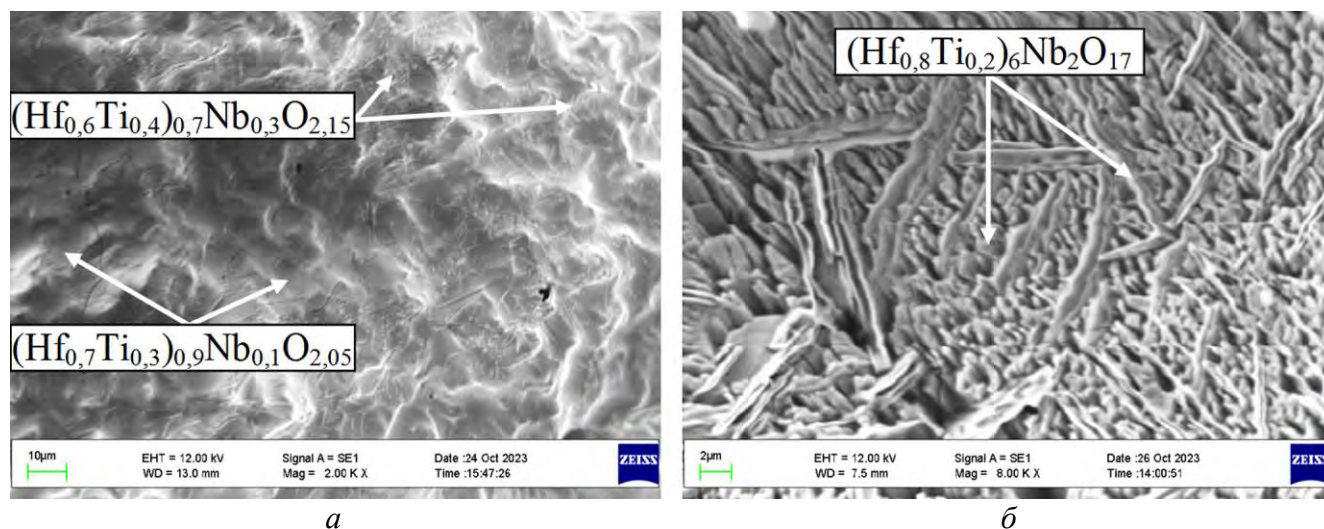


Рис. 4.16. Микроструктуры лицевой поверхности образца УККМ (состав II, ФФС) в окрестности эпицентра воздействия скоростного потока воздуха по режиму, приведенному на рис. 4.15. Увеличения: (а) – $\times 2000$; (б) – $\times 8000$

Похожей микроструктурой обладают застывшие капли расплава, выдуваемого потоком из эпицентра воздействия в процессе испытаний по режиму, приведенному на рис. 4.15. Их структура главным образом представлена твердым раствором $(\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ с широкой областью гомогенности ($0,6 \leq x \leq 0,8$, $0,1 \leq y \leq 0,3$) (рис. 4.17, б), из которого выкристаллизовываются вертикально ориентированные тонкие плоские частицы фазы $(\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x})_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ ($0,7 \leq x \leq 0,9$) (рис. 4.17, в).

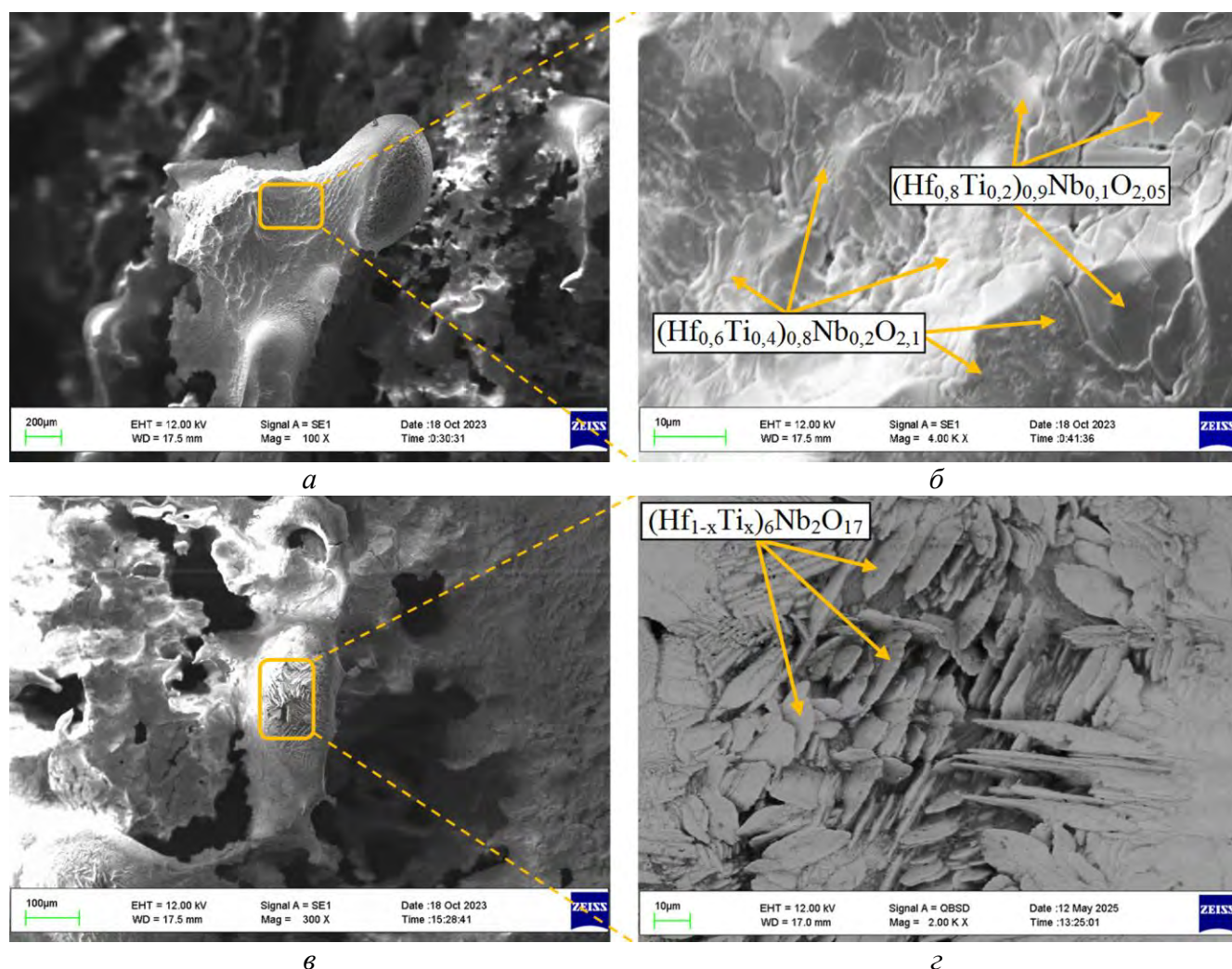
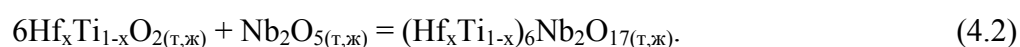
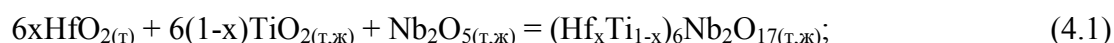


Рис. 4.17. Микроструктуры застывших капель расплава, выдуваемого потоком из эпицентра воздействия на образце УККМ (состав II, ФФС) в процессе испытаний по режиму, приведенному на рис. 4.15. Увеличения: (а) – $\times 100$; (б) – $\times 4000$; (в) – $\times 300$; (г) – $\times 1500$

Пассивация поверхности УККМ в результате формирования и эволюции гетерогенной оксидной пленки существенно замедляет развитие окисления вглубь и деградацию структуры композита. Химические реакции, описывающие эти процессы, аналогичны рассмотренным в разделе 3.4.6 (реакции (3.20)-(3.47)). Образование комплексного оксида $(\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x})_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ происходит в соответствии с уравнением материального баланса (4.1) или (4.2) в результате взаимодействия продуктов окисления между собой, лимитируемого скоростью массопереноса в сложной гетерогенной системе:



Следует отметить, что в результате термохимического взаимодействия УККМ со скоростным потоком воздуха по режиму, приведенному на рис. 4.15, в эпицентре воздействия происходит полное выгорание лишь 3-ех из 7-ми углеродных слоев композита (наружного и

следующих за первым и вторым компактными слоями матрицы толщиной $\sim 0,48-0,64$ мм). Это свидетельствует о сохранении ресурса защитного действия УККМ к моменту окончания огневого эксперимента по данному режиму, что, наряду с невысокой скоростью линейного уноса, подтверждает высокую стойкость композита к абляции в этих условиях.

4.4. Апробация способа получения жаростойкого покрытия на поверхности УККМ (состав II, ФФС) и исследование его эффективности в скоростном потоке воздушной плазмы (внешняя задача)

Нанесение жаростойких покрытий на поверхность УККМ является эффективным методом повышения их устойчивости к абляции, особенно в начальные моменты взаимодействия с высокоэнтальпийными потоками газов, когда из компонентов матриц еще не синтезированы *in situ* защитные оксидные пленки.

В работах [34, 35] нами исследованы два экспериментальных состава жаростойких покрытий, нанесенных на УККМ в системе $C_f/C-SiC$ методом обжигового наплавления порошковых смесей при температуре $1750\text{ }^{\circ}C$ и давлении разрежения аргона $150-200$ Па, мол. %: $33,7ZrSi_2-28,2MoSi_2-23,8ZrB_2-14,3ZrC$ (состав 1) и $23,2ZrSi_2-16,8MoSi_2-46ZrB_2-14ZrC$ (состав 2). Установлена высокая стойкость покрытий к абляции в условиях обтекания и нагрева поверхности в интервале $T_w = 1300-2350\text{ }^{\circ}C$ потоком воздушной плазмы при скорости $4,7-4,8$ км/с и энтальпии торможения $48-50$ МДж/кг (внешняя задача). Средние значения удельной потери массы и удельной скорости уноса массы составили $4,8\text{ мг/см}^2$ и $4,14\text{ мкг/}(\text{см}^2\cdot\text{с})$ (состав 1) и $3,9\text{ мг/см}^2$ и $3,64\text{ мкг/}(\text{см}^2\cdot\text{с})$ (состав 2) соответственно. Повышение уровня рабочих температур и ресурса защитного действия покрытий возможно за счет снижения доли относительно легкоплавкой матричной фазы $ZrSi_2$ ($T_{пл} = 1620\text{ }^{\circ}C$) при увеличении доли тугоплавкой армирующей фазы ZrB_2 ($T_{пл} = 3245\text{ }^{\circ}C$) [35]. Поэтому в рамках настоящего диссертационного исследования проведена корректировка состава покрытия, апробирован способ его формирования на УККМ в системе $C_f/C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C$ (состав II, ФФС) и исследована его абляционная стойкость при обтекании и нагреве потоком воздушной плазмы вплоть до $T_w = 2400\text{ }^{\circ}C$. Работа является эволюционным развитием выполненных исследований [34, 35], в которых фазовые составы порошковых композиций включали, мол. %: $45,3ZrSi_2-22,7MoSi_2-16,9ZrB_2-15,1Si$ (состав 1) и $37ZrSi_2-14,3MoSi_2-39,1ZrB_2-9,6Si$ (состав 2). В настоящем исследовании состав смеси скорректировали в соответствии с приведенным выше обоснованием до следующего, мол. %: $35,6ZrSi_2-15,5MoSi_2-48,9ZrB_2$.

Методика формирования жаростойкого покрытия приведена в разделе 2.2.4. В соответствии с ней получено покрытие на 4-х образцах из УККМ (состав II, ФФС) в виде

дисков диаметром 30 мм и толщиной 5,2 мм. Фазовые составы (по данным РФА) исходной порошковой смеси и сформированного из нее наружного слоя покрытия приведены в табл. 4.5. Основными составляющими покрытия являются первичные фазы $ZrSi_2$, $MoSi_2$ и ZrB_2 . Кроме того, отмечается появление вторичной фазы ZrC в количестве 11,0 мол. %, синтезируемой *in situ* в результате реакционного взаимодействия $ZrSi_2$ с углеродом, образующимся вследствие пиролиза органического связующего при ВТО, а также диффундирующим из УККМ [34].

Табл. 4.5. Фазовый состав исходной порошковой смеси и сформированного наружного слоя жаростойкого покрытия на УККМ в системе $C_7/C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C$ (состав II, ФФС)

Образец	Содержание фаз, вес. % / мол. %			
	$ZrSi_2$ (Cmcm)	$MoSi_2$ (I4/mmm)	ZrB_2 (P6/mmm)	ZrC (Fm-3m)
Порошковая смесь	40,0 / 35,6	18,0 / 15,5	42,0 / 48,9	-
Синтезированное покрытие	23,4 / 19,9	20,1 / 16,5	47,4 / 52,6	9,1 / 11,0

Данные РФА хорошо коррелируют с результатами СЭМ и ЭДС. Согласно им компактный наружный слой покрытия толщиной 90-110 мкм (в зависимости от рельефа поверхности УККМ) представлен матрицей из $ZrSi_2$ в виде многосвязной области темно-серого цвета. В матрице относительно равномерно распределены светло-серые вытянутые кристаллы ZrB_2 правильной огранки длиной до 5-8 мкм, светлые частицы ZrC полиэдрической формы размером от 0,2 до 1,5 мкм и серые зерна $MoSi_2$. Увеличение линейного размера последних до 15-20 мкм по сравнению с их исходным размером в порошковой смеси обусловлено перекристаллизацией по механизму Оствальда, что характерно для жидкофазного спекания [34].

Между наружным слоем покрытия и УККМ расположен подслой SiC толщиной 5-8 мкм (в зависимости от рельефа подложки). Данный слой синтезируется *in situ* в результате капиллярной пропитки и реакционного взаимодействия кремния с поверхностью УККМ.

В целом структура двухслойного покрытия характеризуется наличием незначительного количества микронесплошностей и пустот. Это является результатом неполного уплотнения при спекании вследствие снижения доли жидкой фазы из-за образования вторичных фаз ZrC , SiC и частичного испарения кремния в условиях давления разрежения. Схематическое изображение микроструктуры покрытия на композите с детализацией отмеченных фаз представлено на рис. 4.18 в виде слоев 1 и 2 на подложке из УККМ.

Методика проведения огневых экспериментов, моделирующих внешнюю задачу аэродинамики и теплопереноса, изложена в разделе 2.5.1. Три образца из УККМ (состав II,

ФФС) с полученным двухслойным покрытием в системе $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-ZrC/SiC}$ испытывали в условиях аэрогазодинамического обтекания и ступенчатого нагрева скоростным потоком воздушной плазмы по идентичным режимам. Типичные результаты одного из огневого эксперимента представлены на рис. 4.19, включая изображение лицевой поверхности образца после испытаний.

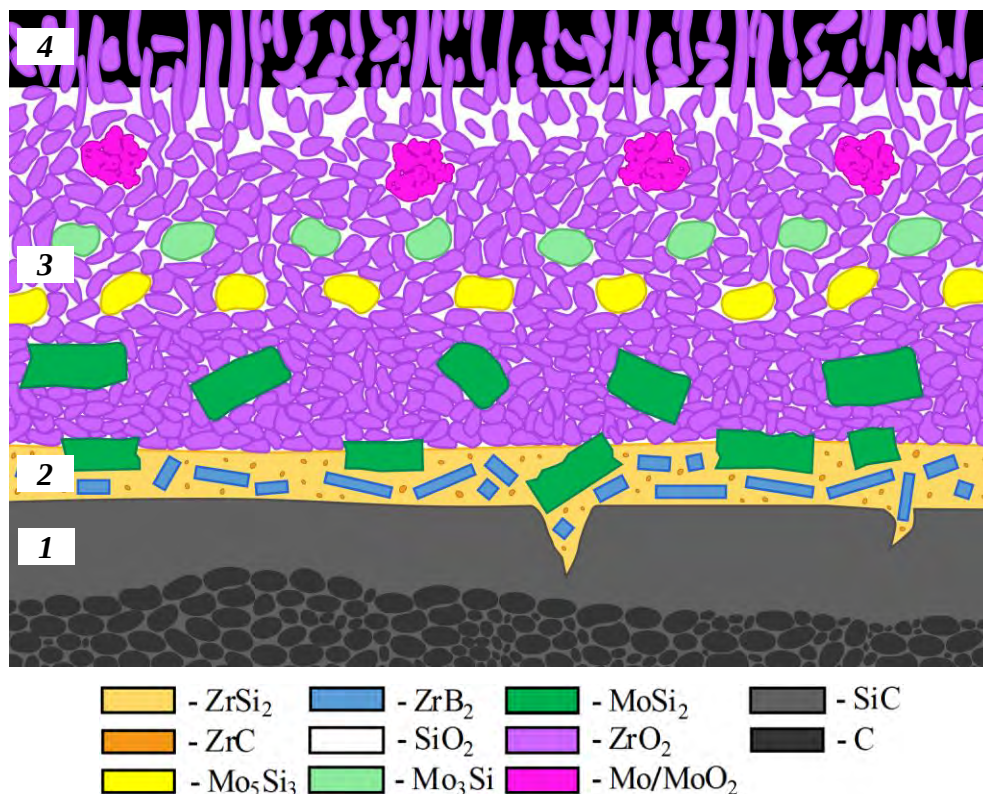


Рис. 4.18. Схематическое изображение эволюции структуры жаростойкого покрытия в результате абляции в процессе огневого эксперимента. Слои: 1 – SiC на поверхности УККМ; 2 – сформированное покрытие в системе $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-ZrC}$; 3 – подслои оксидной пленки на основе спеченных частиц ZrO_2 и прослоек стеклофазы; 4 – наружная часть оксидной пленки с высокой пористостью, образованной в результате испарения стеклофазы

Давление в форкамере подогревателя P_0 (кривая 1) изменяли от 10 до 20 кПа, затем до 25 кПа, а далее до 45 кПа с шагом 2.5 кПа (рис. 4.19). Выдержка на каждой ступени испытаний τ составляла 60 с кроме последней, на которой она была ограничена до 50 с. Мощность анодного питания генератора плазмотрона W_a (кривая 2) в процессе эксперимента неконтролируемо снижалась от 262 до 232 кВт. При этом яркостная температура T_b в критической точке лицевой поверхности образца (кривая 3) ступенчато изменялась в диапазоне от 1100 до 1840 °С и далее скачкообразно до 2080 °С. Появление скачка по температуре связано с окончанием ресурса защитного действия покрытия в окрестности критической точки и переходом к окислению самого УККМ. Термодинамическая (истинная) температура T_w в критической точке лицевой

поверхности образца с учетом ε_λ изменялась в интервале от 1400 до 2400 °С (кривая 4). Вместе с тем тыльная поверхность образца не нагревалась выше $T_b = 1510$ °С (кривая 5). Общее время каждого огневого эксперимента составило ~ 900 с.

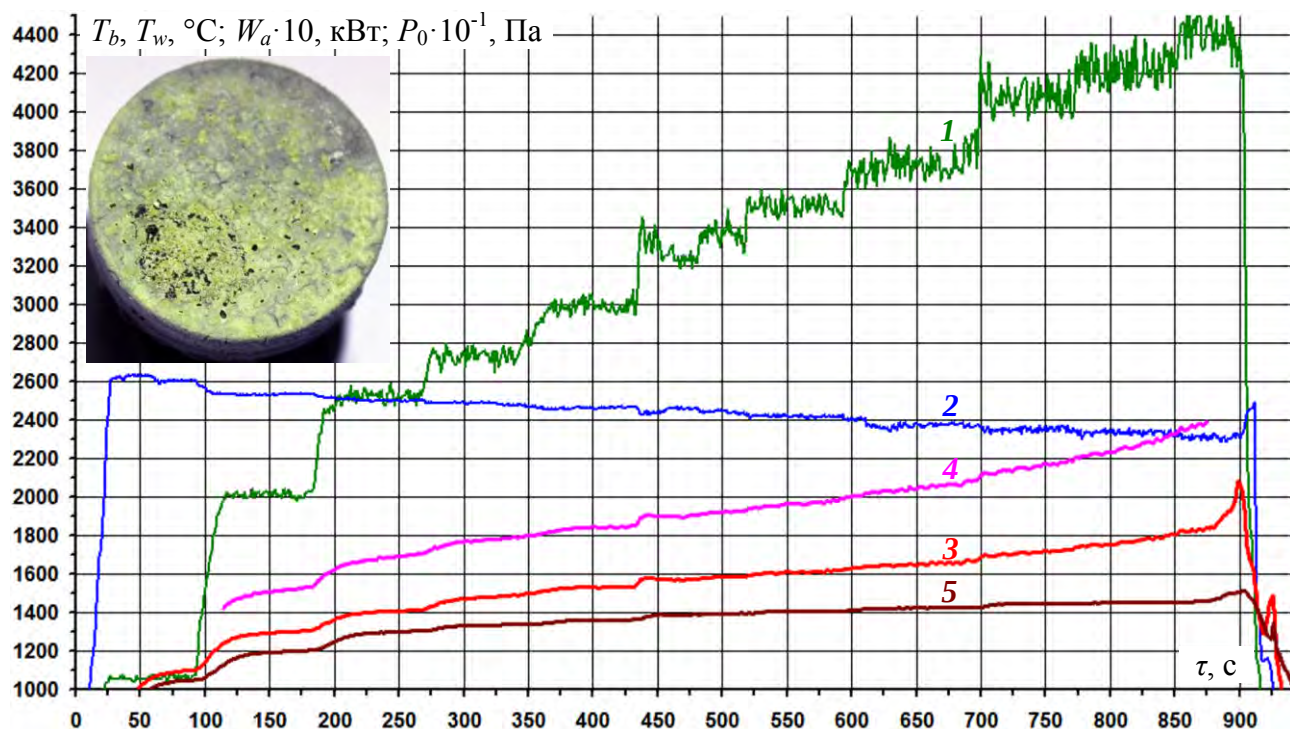


Рис. 4.19. Результаты огневого эксперимента образца из УККМ (состав II, ФФС) с покрытием в системе $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-ZrC/SiC}$ и внешний вид лицевой поверхности после эксперимента:

1 – давление в форкамере подогревателя P_0 ; 2 – мощность анодного питания генератора плазмотрона W_a ; 3, 5 – яркостная температура T_b в критической точке на лицевой и тыльной поверхностях соответственно; 4 – термодинамическая температура T_w в критической точке на лицевой поверхности

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. Средние значения удельной потери массы и удельной скорости уноса массы покрытия за время огневого эксперимента составили 2,3 мг/см² и 2,5 мкг/(см²·с) соответственно. Это ниже на 69,6 и 45,6 % соответственно, чем для покрытия, исследованного в работе [35], что свидетельствует об увеличении защитной способности покрытия скорректированного состава.

Согласно данным СЭМ и ЭДС в процессе огневого эксперимента на поверхности покрытия образуется относительно плотная гетерогенная оксидная пленка толщиной 120-140 мкм. Схематическое изображение ее микроструктуры с детализацией первичных и вторичных фаз приведено на рис. 4.18 в виде слоев 3 и 4. 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 ZrO_2 с единичными прослойками стеклофазы (слой 3). При этом сплошность структуры данного подслоя увеличивается по мере продвижения вглубь. Выявлена различная степень окисления частиц $MoSi_2$ по толщине пленки. В поверхностном слое присутствуют включения металлического Mo или оксида MoO_2 , в объеме пленки – включения фаз Mo_3Si и Mo_5Si_3 , а на границе раздела «оксидная пленка – покрытие» – исходные зерна $MoSi_2$ или включения со структурой ядро из $MoSi_2$ в оболочке из Mo_5Si_3 . Объяснение данного эффекта рассмотрено в работе [34].

Механизм защитного действия полученного покрытия аналогичен тому, что представлен в работе [35] для состава 23,2 $ZrSi_2$ -16,8 $MoSi_2$ -46 ZrB_2 -14 ZrC (мол. %). 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 прогара основного слоя покрытия $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - ZrC начинается активное окисление подслоя SiC в соответствии с реакциями (1.3)-(1.5). Это приводит к появлению, росту и разрыву газонаполненных пузырей в пленке, что влечет за собой потерю ее сплошности в результате «взламывания» изнутри. Далее начинается окисление самого УККМ. Увеличение температуры способствует интенсификации отмеченных процессов.

Таким образом, при создании эффективных материалов для систем теплозащиты с высокими характеристиками стойкости к абляции необходимо объединять концепцию объемной модификации матриц композитов УВТК фазами с последующим (или одновременным) нанесением жаростойких покрытий на внешнюю поверхность. Несмотря на то, что разработка покрытий для УККМ является сложной задачей главным образом из-за разницы в значениях КЛТР фаз и проблем адгезионного взаимодействия, данное направление исследований является чрезвычайно перспективным и требует всестороннего рассмотрения. Однако эта задача выходит за пределы настоящего диссертационного исследования.

4.5. 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. Разработанные методологический подход и технологический процесс получения УККМ могут служить основой для создания ультравысокотемпературных материалов,

работоспособных в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками кислородсодержащих газов.

2. Технология изготовления УККМ успешно апробирована в АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково) посредством интеграции стадий получения наполненных углепластиковых заготовок, содержащих прекурсоры УВТК компонентов, в действующий процесс производства изделий из УУКМ. Методологический подход к созданию УККМ с УВТК компонентами матриц принят к применению в АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково) при разработке и изготовлении теплонапряженных деталей органов управления, камер сгорания и проточных трактов двигательных установок перспективных скоростных летательных аппаратов с повышенными тактико-техническими характеристиками, что подтверждено соответствующим актом (см. Приложение А).

3. Разработанный технологический процесс изготовления УККМ в системе $C_f/C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C$ может быть использован для получения неохлаждаемых сопловых насадков ЖРД разгонных блоков и элементов системы теплозащиты планеров возвращаемых космических летательных аппаратов.

4. Разработанные УККМ, результаты их газодинамических испытаний и установленные механизмы абляционной стойкости пополняют банк данных материалов для ультравысокотемпературных применений и расширяют границы исследований физико-химических процессов, происходящих при взаимодействии материалов со скоростными высокоэнтальпийными потоками окислительных газов.

5. Созданные технические решения могут быть использованы при разработке и проектировании перспективных скоростных летательных аппаратов и их двигательных установок с повышенными тактико-техническими характеристиками ведущими отечественными предприятиями специального назначения: АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково), АО «Композит» (г. Королев), АО «УНИИКМ» (г. Пермь), АО «НИИграфит» (г. Москва), ПАО «РКК «Энергия» имени С.П. Королева» (г. Королев), АО «НПО Энергомаш имени академика В.П. Глушко» (г. Химки), АО ГНЦ «Центр Келдыша» (г. Москва), АО ТМКБ «Союз» (г. Лыткарино), АО «ГосМКБ «Радуга» им. А.Я. Березняка» (г. Дубна), АО ВПК «НПО Машиностроения» (г. Реутов), АО «Корпорация «МИТ» (г. Москва) и др.

4.6. Заключение по главе 4

1. Изготовлены образцы УККМ экспериментального состава I из углеродной ткани УРАЛ Т-22Р саржевого плетения на основе вязкого прекурсора и комбинированной матрицы, состоящей из частично спеченной керамики в системе $HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-$

В₄С, пироуглерода и кокса ФФС. Доля ПУ в структуре УККМ – 14-15 вес. %. Значения открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей УККМ (состав I, ФФС), определенные методом гидростатического взвешивания, составили 3-5 %, 2,90-2,96 и 3,02-3,06 г/см³ соответственно. Предел прочности и модуль упругости при испытаниях на трехточечный поперечный изгиб составили 82,0-87,6 МПа и 21,6-25,2 ГПа соответственно, а максимальный прогиб и предельные деформации – 0,738-0,948 мм и 1,19-1,53 %. Тип разрушения смешанный – трещинообразование в области сжатия и последующая деламинация.

2. Проведены огневые испытания УККМ (состав I, ФФС) в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа (внутренняя задача). Длительность огневого эксперимента составила: 20 с – при реализации температуры на поверхности образцов 2100 °С, 30 с – при повышении температуры до 2300 °С и 50 с – при снижении температуры до 2000 °С. Средняя скорость линейного уноса композита за все время огневого эксперимента составила 52,4-56,6 мкм/с. Высокая скорость уноса обусловлена значительной долей продуктов окисления (TiNb₂O₇, (Ti_{1-x}Hf_x)_{1-y}Nb_yO_{2+0,5y}, Ti_{1-y}Nb_yO_{2+0,5y}, где 0,2 ≤ x ≤ 0,3, 0,4 ≤ y ≤ 0,5), пребывающих в условиях испытаний в вязко-текучем состоянии.

3. Изготовлены образцы УККМ экспериментального состава II из углеродной ткани УРАЛ Т-22Р саржевого плетения на основе вязкого прекурсора и комбинированной матрицы, состоящей из частично спеченной керамики в системе HfC-HfB₂-TiC-TiB₂-NbC-NbB₂-В₄С, пироуглерода и кокса ФФС. Доля ПУ в структуре УККМ – 27-28 вес. %. Средние значения открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей УККМ (состав II, ФФС), определенные методом гидростатического взвешивания, составили 13,36 %, 2,04 и 2,36 г/см³ соответственно. Средние значения предела прочности и модуля упругости при испытаниях на трехточечный поперечный изгиб составили 66,9 МПа и 10 ГПа соответственно, а максимальный прогиб и предельные деформации – 0,604 мм и 0,94 %. Тип разрушения смешанный – трещинообразование в области сжатия и последующая деламинация.

4. Проведены огневые испытания УККМ (состав II, ФФС) в условиях аэрогазодинамического обтекания и неравновесного нагрева воздушной плазмой при скорости потока 4,6-4,8 км/с, энтальпии торможения 50-60 МДж/кг и давлении газа 0,5-4,5 кПа (внешняя задача). При ступенчатом изменении термодинамической температуры в критической точке лицевой поверхности образцов в диапазоне $T_w = 600-2427$ °С с учетом $\varepsilon_\lambda = 0,5$ средние скорости линейного уноса и потери массы композита составили 3,13-3,29 мкм/с и 3,85-4,09 мг/с. При выдержке образцов в течение ~ 1200 секунд в диапазоне $T_w = 2527-2827$ °С с учетом $\varepsilon_\lambda = 0,5$ средние скорости линейного и массового уноса композита составили 2,45-2,61 мкм/с и 3,08-3,28 мг/с. Оценочная величина коэффициента теплопроводности УККМ с учетом образовавшейся оксидной пленки – 3,3-3,5 Вт/(м·К) при $T_w \sim 2727$ °С. Константа скорости

совместной гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода при $T_w \sim 2427$ и 2727 °C составила $K_w \approx 30$ и 34 м/с соответственно.

5. Проведены огневые испытания УККМ (состав II, ФФС) в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении $0,11$ МПа (внутренняя задача). Длительность огневого эксперимента составила: 30 с – при реализации температуры на поверхности образцов 2050 °C, 30 с – при повышении температуры до 2300 °C и 240 с – при снижении температуры до 2000 °C. Средняя скорость линейного уноса композита за все время огневого эксперимента составила $7,5$ - $8,5$ мкм/с. Доля расплава, выдуваемого потоком из эпицентра воздействия, в сравнении с УККМ (состав I, ФФС) существенно снизилась, что обусловлено повышением тугоплавкости оксидной пленки.

6. При окислении УККМ (состав II, ФФС) на его поверхности образуется многослойная гетерогенная оксидная пленка, представленная главным образом смешанными растворами $Ti_{1-x}Hf_xO_2$ и $(Ti_{1-x}Hf_x)_{1-y}Nb_yO_{2+0,5y}$ с широкими областями гомогенности ($0,7 \leq x \leq 0,9$, $0,1 \leq y \leq 0,3$), комплексным оксидом $(Hf_xTi_{1-x})_6Nb_2O_{17}$ ($0,7 \leq x \leq 0,9$), а также закапсулированными частицами боридов и карбидов. Показано, что окисление композита протекает преимущественно в диффузионном режиме благодаря снижению газопроницаемости пленки в результате перехода фаз с высокой долей Nb_2O_5 и TiO_2 в вязко-текучее состояние по мере увеличения рабочей температуры.

7. Технология изготовления УККМ успешно апробирована в АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково) посредством интеграции стадий получения наполненных углепластиковых заготовок, содержащих прекурсоры УВТК компонентов, в действующий процесс производства изделий из УУКМ.

8. Апробирован способ формирования двухслойного жаростойкого покрытия $19,9ZrSi_2$ - $16,5MoSi_2$ - $52,6ZrB_2$ - $11ZrC$ / SiC (мол. %) на поверхности УККМ (состав II, ФФС) по технологии обжигового наплавления порошковой смеси $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 и кремния при температуре 1750 °C и давлении разрежения аргона 150 - 200 Па. Проведены огневые испытания покрытия в условиях аэрогазодинамического обтекания и нагрева в интервале температур на поверхности $T_w = 1400$ - 2400 °C потоком воздушной плазмы при скорости $4,7$ - $4,8$ км/с и энтальпии торможения 48 - 50 МДж/кг. Показано, что корректировка состава покрытия в сравнении с составом $23,2ZrSi_2$ - $16,8MoSi_2$ - $46ZrB_2$ - $14ZrC$ (мол. %), исследованным в [35], обеспечила снижение средних значений удельной потери массы и удельной скорости уноса массы на $69,6$ и $45,6$ % соответственно.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Предложен и апробирован новый методологический подход к созданию УККМ с УВТК компонентами матриц, включающий следующие стадии технологического передела: подготовка наполненного препрега, формование заготовки, карбонизация / пиролиз, ВТО, пироуплотнение, силицирование (при необходимости). Отличительной особенностью технологии является интегрирование между слоями углеродного наполнителя полидисперсных прекурсоров УВТК компонентов, обеспечивающих регулируемый синтез *in situ* и спекание керамических составляющих матриц на стадиях карбонизации / пиролиза и ВТО.

2. Установлены стадийность и закономерности взаимодействия в системах Hf-Nb-B₄C, Hf-Nb-B₄C-C и Hf-Nb-B₄C-C-TiC-TiB₂ при 1750 °С и давлении аргона 100 Па. Насыщение Hf и Nb бором и углеродом из B₄C в системе Hf-Nb-B₄C приводит к синтезу фаз HfB₂, NbB₂, HfC и NbC по механизму реакционной диффузии. Параллельно протекают процессы диффузионного борирования HfC и NbC из B₄C, обусловленные стремлением системы перейти в более термодинамически устойчивое состояние. Скорость диффузии бора из B₄C выше, чем углерода. При наличии в системах элементарного углерода первоначально образуются лишь карбиды HfC и NbC, а далее открывается возможность борирования их и TiC из B₄C. Скорость массопереноса элементарного углерода выше, чем бора и углерода из B₄C.

3. Изготовлены образцы УККМ состава I с применением ткани УРАЛ Т-22Р и связующих ТДМФСН и ФФС. Матрица имеет комбинированный тип и состоит из частично спеченной керамики в системе HfC-HfB₂-TiC-TiB₂-NbC-NbB₂-B₄C, пироуглерода и фаз пиролизного остатка связующего – SiC (для ТДМФСН) и аморфного углерода (для ТДМФСН и ФФС). Средние значения открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей композита на ТДМФСН составили 20 %, 2,27 и 2,85 г/см³, а на ФФС – 4 %, 2,93 и 3,04 г/см³. Средние значения предела прочности, модуля упругости и предельной деформации при изгибе УККМ на ТДМФСН составили 27,8 МПа, 7,8 ГПа и 0,85 %, а на ФФС – 84,8 МПа, 23,4 ГПа и 1,36 %.

4. Проведены огневые испытания УККМ (состав I, ТДМФСН) в воздушной плазме при скорости потока 4,5-4,6 км/с, энтальпии торможения 45-50 МДж/кг и давлении газа 0,5-2 кПа (внешняя задача). При ступенчатом изменении термодинамической температуры лицевой поверхности образцов в диапазоне $T_w = 1400-2700$ °С средние скорости линейного и массового уноса составили 6,30 мкм/с и 6,22 мг/с. Оценочная величина коэффициента теплопроводности УККМ с учетом образовавшейся оксидной пленки – 0,28-0,29 Вт/(м·К) при $T_w \sim 2400$ °С. Спектральная излучательная способность ε_λ на длине волны 890 нм в начале увеличивалась от 0,3-0,4 до 0,7-0,73, что связано с ростом дефектности формируемой пленки из-за обильного выделения газообразных продуктов окисления. Последующее снижение ε_λ до 0,55-0,6

обусловлено повышением сплошности структуры пленки в результате частичного заживления дефектов фазами, пребывающими в вязко-текучем состоянии. Константа скорости совместной гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода при $T_w \sim 2400$ °С составила $K_w \approx 34$ м/с.

5. Проведены огневые испытания УККМ (состав I) в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа (внутренняя задача). Длительность огневого эксперимента составила для УККМ на основе ТДМФСН: 25 с – при $T_w = 2050$ °С и 15 с – при $T_w = 2300$ °С, а на основе ФФС: 20 с – при $T_w = 2100$ °С, 30 с – при $T_w = 2300$ °С и 50 с – при 2000 °С. Средняя скорость линейного уноса композита за все время огневого эксперимента составила 64,3 (на ТДМФСН) и 54,5 (на ФФС) мкм/с. Снижение абляционной стойкости материала по сравнению с поведением в условиях внешней задачи обусловлено увеличением механического воздействия скоростного потока на пленку из-за роста давления газов.

6. Изготовлены образцы УККМ состава II с использованием ткани УРАЛ Т-22Р и связующего ФФС. Матрица имеет комбинированный тип и состоит из частично спеченной керамики в системе $\text{HfC-HfB}_2\text{-TiC-TiB}_2\text{-NbC-NbB}_2\text{-B}_4\text{C}$, пироуглерода и кокса ФФС. Средние значения открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей составили 13,4 %, 2,04 и 2,36 г/см³. Средние значения предела прочности, модуля упругости и предельной деформации при изгибе составили 66,9 МПа, 10 ГПа и 0,94 %.

7. Проведены огневые испытания УККМ (состав II, ФФС) в воздушной плазме при скорости потока 4,6-4,8 км/с, энтальпии торможения 50-60 МДж/кг и давлении газа 0,5-4,5 кПа (внешняя задача). При ступенчатом изменении термодинамической температуры лицевой поверхности образцов в диапазоне $T_w = 600\text{-}2427$ °С с учетом $\epsilon_\lambda = 0,5$ средние скорости линейного и массового уноса составили 3,21 мкм/с и 3,97 мг/с. При выдержке образцов в течение ~ 1200 секунд при $T_w = 2527\text{-}2827$ °С с учетом $\epsilon_\lambda = 0,5$ средние скорости линейного и массового уноса составили 2,53 мкм/с и 3,18 мг/с. Оценочная величина коэффициента теплопроводности УККМ с учетом образовавшейся оксидной пленки – 3,3-3,5 Вт/(м·К) при $T_w \sim 2727$ °С. Константа скорости совместной гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода при $T_w \sim 2427$ и 2727 °С составила $K_w \approx 30$ и 34 м/с.

8. Проведены огневые испытания УККМ (состав II, ФФС) в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа (внутренняя задача). Длительность огневого эксперимента составила: 30 с – при $T_w = 2050$ °С, 30 с – при $T_w = 2300$ °С и 240 с – при $T_w = 2000$ °С. Средняя скорость линейного уноса композита за все время огневого эксперимента составила 8,0 мкм/с.

9. Установлены механизмы абляционной стойкости УККМ при взаимодействии со скоростными высокоэнтальпийными потоками кислородсодержащих газов с реализацией

$T_w = 2100-2300$ °С и выше. Формируются многослойные гетерогенные оксидные пленки, представленные главным образом смешанными растворами $Ti_{1-x}Hf_xO_2$ и $(Ti_{1-z}Hf_z)_{1-y}Nb_yO_{2+0,5y}$ с широкими областями гомогенности ($0,3 \leq x \leq 0,7$; $0,2 \leq y \leq 0,4$; $0,1 \leq z \leq 0,4$ (состав I) и $0,7 \leq x, z \leq 0,9$; $0,1 \leq y \leq 0,3$ (состав II)), комплексным оксидом $(Ti_{1-z}Hf_z)_6Nb_2O_{17}$ ($0,7 \leq z \leq 0,9$ (состав II)), а также закапсулированными частицами боридов и карбидов. Окисление композитов протекает преимущественно в диффузионном режиме благодаря снижению газопроницаемости пленок в результате перехода фаз с высокой долей Nb_2O_5 и TiO_2 в вязко-текучее состояние по мере увеличения температуры.

10. Технология изготовления УККМ успешно апробирована в АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково) посредством интеграции стадий получения наполненных углепластиковых заготовок, содержащих прекурсоры УВТК компонентов, в действующий процесс производства изделий из УУКМ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Межевов А.В., Скоромнов В.И., Козлов А.В., Тупицын Н.Н., Хаспеков В.Г. Внедрение соплового насадка радиационного охлаждения из углерод-углеродного композиционного материала на камеру маршевого двигателя 11Д58М разгонного блока ДМ-SL. *Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение*. 2006. Т. 5. No. 2-2. С. 260-265.
2. Hui W.H., Bao F.T., Wei X.G., Liu Y. Ablation performance of a 4D-braided C/C composite in a parameter-variable channel of a Laval nozzle in a solid rocket motor. *New Carbon Mater.* – 2017. Vol. 32 (4). P. 365-373. DOI: 10.1016/S1872-5805(17)60128-8.
3. Gradl P.R., Valentine P.G. Carbon-carbon nozzle extension development in support of in-space and upper-stage liquid rocket engines // in *53rd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*. 2017. AIAA-2017-5064. DOI: 10.2514/6.2017-5064.
4. Jiang X., Tian H., Tan G., Zhao S., Cai G. Experiments of Ablation Characteristics for Different Nozzle Materials and Transient Simulations on Thermochemical Erosion in Hybrid Rocket Motors. *Acta Astronaut.* 2023. Vol. 212. P. 455-466. DOI: 10.1016/j.actaastro.2023.08.027.
5. Kima K.-S., Leeb S.-H., Nguyenb V.Q., Yuna Y., Kwon S. Ablation characteristics of rocket nozzle using HfC-SiC refractory ceramic composite. *Acta Astronaut.* 2020. Vol. 173. P. 31-44. DOI: 10.1016/j.actaastro.2020.03.050.
6. Волков Н.Н., Волкова Л.И., Миронов В.В., Цацуев С.М. Исследование влияния внешних условий на тепловое состояние насадка радиационного охлаждения при высотных испытаниях. *Труды МАИ*. 2010. No. 41. <https://trudymai.ru/published.php?ID=23767>.
7. Di Martino G.D., Mungiguerra S., Cecere A., Savino R., Vinci A., Zoli L., Sciti D. Hybrid rockets with nozzle in ultra-high-temperature ceramic composites. 69th International Astronautical Congress, Bremen, Germany. 2018. DOI: 10.5281/ZENODO.1473369.
8. Chen B., Zhang L.-T., Cheng L.-F., Luan X.-G. Ablation of pierced C/C composite nozzles in an oxygen/ethanol combustion gas generator. *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 545-550. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.10.009.
9. Горский В.В., Ковальский М.Г., Рещ В.Г. Методика расчета абляции углерода в струе продуктов сгорания жидкостного ракетного двигателя. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение»*. 2019. No. 5. С. 4-21. DOI: 10.18698/0236-3941-2019-5-4-21.
10. Соколовский М.И., Петухов С.Н., Семенов Ю.П., Соколов Б.А. Разработка углерод-углеродного соплового насадка для жидкостных ракетных двигателей. *Теплофизика и аэромеханика*. 2008. Т. 15. No. 4. С. 721-727.

11. Potapov A., Shtefan Y., Lichman E. Research of material for uncooled nozzle extensions of liquid rocket engines. *Acta Astronaut.* 2009. Vol. 64. P. 22-27. DOI: 10.1016/j.actaastro.2008.06.016.
12. Сорокин В.А., Копылов А.В., Тихомиров М.А., Стирин Е.А., Логинов А.Н., Федоров Д.Ю., Валуи П.В. Построение системы теплозащиты из углеродных композиционных материалов с покрытиями для теплонапряженных конструкций двигателей летательных аппаратов. *Труды МАИ.* 2015. No. 84. <https://trudymai.ru/published.php?ID=63029>.
13. Гуняев Г.М., Гофин М.Я. Углерод-углеродные композиционные материалы. *Авиационные материалы и технологии.* 2013. Спецвыпуск. С. 62-90.
14. Горохов В.Д. Наземная отработка элементов конструкции ракетных двигателей с использованием ракетного двигателя с кольцевым критическим сечением. *Альтернативная энергетика и экология.* 2008. Т. 63. No. 7. С. 10-14.
15. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 560 с.
16. Костиков В.И., Еремеева Ж.В. Технология композиционных материалов. – М.; Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. – 484 с.
17. Grantz A. X-37B orbital test vehicle and derivatives // AIAA SPACE 2011 Conference & Exposition (American Institute of Aeronautics and Astronautics, Long Beach, CA, 2011). 2011. DOI: 10.2514/6.2011-7315.
18. Campbell C.H., Caram J.M., Berry S., DiFulvio M., Horvath T. Overview of X-38 Hypersonic Wind Tunnel Data and Comparison with Numerical Results // 32nd AIAA Thermophysics Conference, June 23-25, 1997 / Atlanta, GA. 1997. P. 1-10. DOI: 10.2514/6.1997-567.
19. Krevor Z., Howard R., Mosher T., Scott K. Dream Chaser Commercial Crewed Spacecraft Overview // 17th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. 2011. DOI: 10.2514/6.2011-2245.
20. Ваганов А.В., Дроздов С.М., Дудин Г.Н., Косых А.П., Нерсесов Г.Г., Пафнютьев В.В., Чельшева И.Ф., Юмашев В.Л. Численное исследование аэродинамики перспективного возвращаемого космического аппарата. *Ученые записки ЦАГИ.* 2007. XXXVIII. No. 1-2. С. 16-26.
21. Стельмах С.Ф., Астанков А.М., Щербуль К.С., Лашко Р.О. Перспективы создания и применения ракеты-носителя «АМУР-СПГ». *Известия ТулГУ. Технические науки.* 2024. No. 9. С. 550-555.
22. Figueroa A., Cacciatore F., Haya Ramos R. Landing Guidance Strategy of Space Rider. *J. Spacecraft and Rockets.* 2021. Vol. 58(3). P. 1-12. DOI: 10.2514/1.A34957.

23. *Radhika N., Sathish M.* A review on Si-based ceramic matrix composites and their infiltration based techniques. *Silicon*. 2022. Vol. 14. P. 10141-10171. DOI: 10.1007/s12633-022-01763-y.
24. *Dhanasekar S., Ganesan A.T., Rani T.L., Vinjamuri V.K., Rao M.N., Shankar E., Dharamvir, Kumar P.S., Golie W.M.* A comprehensive study of ceramic matrix composites for space applications. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2022. Vol. 2022. Article ID 6160591. DOI: 10.1155/2022/6160591.
25. *Jia Y., Cheng H., Chen S.* Effects of pyrocarbon interphase on microstructure and properties of C/SiBCN composites. *Mater. Res. Express*. 2023. Vol. 10. P. 025603. DOI: 10.1088/2053-1591/acadd0.
26. Пат. 2058964 РФ, МПК C04B 35/52, 35/80. Способ получения композиционного материала на основе углеродного волокна и карбида кремния // *Емяшев А.В., Костиков В.И., Колесников С.А.*; заявитель и патентообладатель научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита. – № 5041200/33; заявл. 07.05.1992; опубл. 27.04.1996.
27. *Колесников С.А., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Меламед А.Л., Проценко А.К., Корчинский Н.А.* Разработка и исследование армированных углеродных материалов с керамической защитой от окисления в воздушных потоках. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. No. 11. С. 67-80.
28. *Timofeev P.A., Timofeev I.A., Bogachev E.A., Timofeev A.N.* Modern approaches to the manufacture of ceramic-matrix composite materials for long-term operation at temperatures above 1000°C. Review of world experience and capabilities of JSC «Kompozit». *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 683, 012038. DOI: 10.1088/1757-899X/683/1/012038.
29. *Тимофеев П.А., Резник С.В., Тимофеев И.А.* Исследование возможности получения углерод-керамических композиционных материалов методом жидкофазной пропитки углеродного каркаса полимерными прекурсорами. *Конструкции из композиционных материалов*. 2015. No. 1. С. 26-29.
30. Пат. 2819235 РФ, МПК C04B 35/577 (2006.01), B82Y 40/00 (2011.01). Способ изготовления изделий из углерод-карбидокремниевого композиционного материала, в том числе с градиентными по толщине свойствами // *Бушуев В.М., Бушуев М.В., Гизатуллин Р.Т., Бердникова Н.И.*; заявитель и патентообладатель АО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов». – № 2023134283; заявл. 19.12.2023; опубл. 15.05.2024.
31. *Zhao X., Cao Y., Duan L., Li Z., Wang Y.* Low-surface-temperature jump behavior of C/SiC composites prepared via precursor impregnation and pyrolysis in high-enthalpy plasma flows. *J.*

- Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. No. 15. P. 7601-7609. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.061.
32. Wang J., Zhang L., Zeng Q., Vignoles G., Guette A. Theoretical investigation for the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P. 1665-1673. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02353.x.
33. Chen S.Y., Boyd I.D. Chemical equilibrium analysis of silicon carbide oxidation in oxygen and air. *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 102. P. 4272-4284. DOI: 10.1111/jace.16272.
34. Астапов А.Н., Жестков Б.Е., Погодин В.А., Сукманов И.В. Окислительная стойкость покрытия $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - ZrC на C/C-SiC композите в скоростном высокоэнтальпийном потоке воздушной плазмы. *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2023. Т. 29. No. 1. С. 98-114. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2023.29.01.07.
35. Астапов А.Н., Жестков Б.Е., Сукманов И.В., Терентьева В.С. Увеличение стойкости покрытия $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 - ZrC к окислению и абляции в скоростном высокоэнтальпийном потоке воздушной плазмы. *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2023. Т. 29, No. 4. С. 459-469. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2023.29.04.03.
36. 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. *J. Adv. Ceram.* 2022. Vol. 11. P. 1-56. DOI: 10.1007/s40145-021-0550-6.
37. 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. No. 2. С. 248-279. DOI: 10.31857/S0040364421020010.
38. Лемешева М.В., Погожев Ю.С., Бондарев А.В., Левашов Е.А., Вершинников В.И., Тимофеев И.А., Волкова В.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез многокомпонентной керамики в системе Me^{IV} - Me^{VI} -B-Si // *Сборник материалов VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»*. Суздаль, 01-05 октября 2018 г. – М.: ИМЕТ РАН, 2018. С. 134-136.
39. Волкова В.А., Тимофеев И.А., Тимофеев А.Н. Исследование структуры ультравысокотемпературного композиционного материала с металлокерамической матрицей до и после газодинамических испытаний // *Сборник материалов VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»*. Суздаль, 01-05 октября 2018 г. – М.: ИМЕТ РАН, 2018. С. 245-246.

40. *Зиновьева М.В.* Разработка гетерофазных сплавов для защиты композиционных материалов от воздействия высокоэнтальпийных потоков окислительного газа: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.06 // *Зиновьева Маргарита Владимировна.* – М., 2021. 167 с. Библиогр.: С. 146-163.
41. *Уткин А.В., Прокип В.Э., Банных Д.А., Голосов М.А., Бакланова Н.И.* Микроструктура и механические свойства композитов C/(ZrB₂-SiC), полученных из керамических лент. *Неорганические материалы.* 2022. Т. 58. No. 2. С. 192-199. DOI: 10.31857/S0002337X22020142.
42. *Уткин А.В., Банных Д.А., Голосов М.А., Титов А.Т., Бакланова Н.И.* Поведение композита C_f/ZrB₂-SiC, полученного методом керамических препрегов, в высокоэнтальпийном газовом потоке. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2024. Т. 32. No. 5. С. 682-690. DOI: 10.15372/KhUR2024601.
43. Пат. 2779626 РФ, МПК C04B 35/80, 35/577, 35/528 (2006.01). Композиционный материал на основе каркаса объемной структуры и дисперсно-упрочненной нано- и/или ультрадисперсными частицами тугоплавких соединений углеродной или углерод-керамической матрицы и способ его получения // *Гизатуллин Р.Т., Вараксин А.С., Токарев А.Л., Бердникова Н.И., Бушуев В.М., Бушуев М.В.*; заявитель и патентообладатель АО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов». – № 2021114727; заявл. 24.05.2021; опубл. 12.09.2022.
44. Пат. 2798816 РФ. Способ изготовления изделий и композиционный материал для их изготовления на основе углеродных волокон и модифицированной тугоплавкими соединениями титана или циркония углерод-карбидокремниевой матрицы // *Бушуев В.М., Бушуев М.В., Жуков Е.Ю.*; заявитель и патентообладатель АО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов». – № 2022400019; заявл. 16.05.2022; опубл. 27.06.2023.
45. *Liu Z., Wang Y., Xiong X., Ye Z., Long Q., Wang J., Li T., Liu C.* Microstructure and ablation behavior of C/C-SiC-(Zr_xHf_{1-x})C composites prepared by reactive melt infiltration method. *Materials.* 2023. Vol. 16. P. 2120. DOI: 10.3390/ma16052120.
46. *Chen Y., Sun W., Xiong X., Chang Y., Xu Y., Peng Z., Tian T., Zeng Y.* Microstructure, thermophysical properties, and ablation resistance of C/HfC-ZrC-SiC composites. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. No. 4. P. 4685-4691. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.11.160.
47. *Zeng Y., Wang D., Xiong X., Gao S., Chen Z., Sun W., Wang Y.* Ultra-high-temperature ablation behavior of SiC-ZrC-TiC modified carbon/carbon composites fabricated via reactive melt infiltration. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. No. 3. P. 651-659. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.027.

48. Fang C., Huang B., Yang X., Shi A., Zhang Z., Yi J., Huang Q. Effects of LaB₆ on composition, microstructure and ablation property of the HfC-TaC-SiC doped C/C composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis. *Corros. Sci.* 2021. Vol. 184. P. 109347. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109347.
49. Kannan R., Rangaraj L. Properties of C_f/SiC-ZrB₂-Ta_xC_y composite produced by reactive hot pressing and polymer impregnation pyrolysis (RHP/PIP). *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. P. 2257-2265. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.025.
50. Sciti D., Zoli L., Vinci A., Silvestroni L., Mungiguerra S., Galizia P. Effect of PAN-based and pitch-based carbon fibres on microstructure and properties of continuous C_f/ZrB₂-SiC UHTCMCs. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. No. 5. P. 3045-3050. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.032.
51. Huang D., Liu Q., Zhang Y., Ye C., Zhu S., Fan Z., Han F., Liu H., Liu J. Ablation behavior and thermal conduction mechanism of 3D ZrC-SiC-modified carbon/carbon composite having high thermal conductivity using mesophase-pitch-based carbon fibers and pyrocarbon as heat transfer channels. *Composites Part B.* 2021. Vol. 224. P. 109201. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109201.
52. Servadei F., Zoli L., Galizia P., Vinci A., Sciti D. Development of UHTCMCs via water based ZrB₂ powder slurry infiltration and polymer infiltration and pyrolysis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. No. 15. P. 5076-5084. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.054.
53. Zoli L., Sciti D. Efficacy of a ZrB₂-SiC matrix in protecting C fibres from oxidation in novel UHTCMC materials. *Mater. Des.* 2017. Vol. 113. P. 207-213. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.09.104.
54. Hu H., Wang Q., Chen Z., Zhang C., Zhang Y., Wang J. Preparation and characterization of C/SiC-ZrB₂ composites by precursor infiltration and pyrolysis process. *Ceram. Int.* 2010. Vol. 36. P. 1011-1016. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.11.015.
55. Zhu Q., Wang G., Liao X., Liang B., Li D., Yang Z., Jia D., Zhou Y., Zhang T., Gao C. Ablation properties and mechanisms of BN-coated C_f-reinforced SiBCN/Zr ceramic composites under an oxyacetylene combustion torch. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 15533-15541. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.02.121.
56. Rubio V., Ramanujam P., Cousinet S., LePage G., Ackerman T., Hussain A., Brown P., Dautremonte I., Binner J. Thermal properties and performance of carbon fiber-based ultra-high temperature ceramic matrix composites (C_f-UHTCMCs). *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 103. P. 3788-3796. DOI: 10.1111/jace.17043.

57. He Q., Li H., Tan Q., Lu J., Wang Y. Influence of carbon preform density on the microstructure and ablation resistance of CLVD-C/C-ZrC-SiC composites. *Corros. Sci.* 2021. Vol. 190. P. 109648. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109648.
58. Xie J., Li K., Sun G., Li H., Su X., Han Y., Li T. Effects of surface structure unit of 2D needled carbon fiber preform on the microstructure and ablation properties of C/C-ZrC-SiC composites. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 11912-11919. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.078.
59. Li K., Xie J., Fu Q., Li H., Guo L. Effects of porous C/C density on the densification behavior and ablation property of C/C-ZrC-SiC composites. *Carbon.* 2013. Vol. 57. P. 161-168. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.01.059.
60. Li Z., Li H., Zhang S., Li W., Wang J. Microstructures and ablation properties of C/C-SiC-ZrC composites prepared using C/C skeletons with various densities. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 8173-8181. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.03.093.
61. Peng Z., Sun W., Xiong X., Zhan Z., Li J. Comparative insights into C/C-ZrC-SiC composites with different substrate carbon on microstructures, mechanical properties, and ablation behaviors. *J. Mater. Res. Technol.* 2021. Vol. 14. P. 662-676. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.06.089.
62. Weng Y., Li J., Yang X., Shi A., Fang C., Huang Q. Effects of carbon source on ablation property of C/C-ZrC-SiC composites and SiC coating under plasma flame. *J. Mater. Eng. Perform.* 2021. Vol. 30. P. 7152-7162. DOI: 10.1007/s11665-021-05892-0.
63. Wang S., Zhu Y., Chen H., Li W., Chen Z. Effects of carbon matrix on microstructure and properties of 3-D C/ZrC composites prepared by reactive melt infiltration. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 7307-7314. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.12.072.
64. Chen S., Zhang C., Zhang Y., Hu H. Influence of pyrocarbon amount in C/C preform on the microstructure and properties of C/ZrC composites prepared via reactive melt infiltration. *Mater. Des.* 2014. Vol. 58. P. 570-576. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.12.071.
65. Chen S., Zhang Y., Zhang C., Zhao D., Hu H., Zhang Z. Effects of SiC interphase by chemical vapor deposition on the properties of C/ZrC composite prepared via precursor infiltration and pyrolysis route. *Mater. Des.* 2013. Vol. 46. P. 497-502. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.09.019.
66. Wang D., Dong S., Zhou H., Kan Y., Wang Z., Zhu G., Chen X., Cao Y. Effect of pyrolytic carbon interface on the properties of 3D C/ZrC-SiC composites fabricated by reactive melt infiltration. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. No. 8. P. 10272-10278. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.03.155.
67. Yan C., Liu R., Zhang C., Cao Y. Effect of PyC interphase thickness on mechanical and ablation properties of 3D C_f/ZrC-SiC composite. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. No. 16. P. 19019-19026. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.09.058.

68. Chen X., Feng Q., Gao L., Zhang X., Dong S., Wang J., Zhong Q., Kan Y., Ni D. Interphase degradation of three-dimensional C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ composites fabricated via reactive melt infiltration. *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 100. No. 10. P. 4816-4826. DOI: 10.1111/jace.14983.
69. Li Q., Dong S., Wang Z., Shi G. Fabrication and properties of 3-D C_f/ZrC-SiC composites by the vapor silicon infiltration process. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 4723-4727. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.11.024.
70. Feng T., Tong M., Yao S., Li H., Wen S., Lin H. Effect of PyC interface phase on the cyclic ablation resistance and flexural properties of two-dimensional C_f/HfC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. No. 1. P. 158-166. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.049.
71. Chen S., Li Y., Li G., Mei M., Hu H. Effects of high-temperature annealing on the microstructure and properties of C/ZrC composites prepared by reactive melt infiltration. *Mater. Des.* 2016. Vol. 90. P. 373-378. DOI: 10.1016/j.msea.2016.12.059.
72. Li Y., Chen S., Ma X., Li G., Hu H., Zhang Y., Wang Q. Effects of high-temperature annealing on the microstructure and properties of C/SiC-ZrC composites. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 5171-5176. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.12.039.
73. Duan L., Zhao X., Wang Y. Comparative ablation behaviors of C/SiC-HfC composites prepared by reactive melt infiltration and precursor infiltration and pyrolysis routes. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No. 18. P. 16114-16120. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.175.
74. He Q., Li H., Wang C., Chen S., Lu J. Densification behavior and ablation property of C/C-ZrC composites prepared by chemical liquid vapor deposition process at temperatures from 800 to 1100 °C. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 7991-8004. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.239.
75. He Q., Li H., Wang C., Lu J. Influence of CLVD thermal gradient on the deposition behavior, microstructure and properties of C/C-ZrC composites. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. No. 13. P. 15631-1564. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.05.232.
76. Li H., He Q., Wang C., Lu J. Effects of precursor feeding rate on the microstructure and ablation resistance of gradient C/C-ZrC-SiC composites prepared by chemical liquid-vapor deposition. *Vacuum*. 2019. Vol. 164. P. 265-277. DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.03.030.
77. He Q., Li H., Wang C., Zhou H., Lu J. Microstructure and ablation property of C/C-ZrC-SiC composites fabricated by chemical liquid-vapor deposition combined with precursor infiltration and pyrolysis. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 3767-3781. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.11.045.
78. Chang Y., Sun W., Xiong X., Chen Z., Wang Y., Hao Z., Xu Y. Microstructure and ablation behaviors of a novel gradient C/C-ZrC-SiC composite fabricated by an improved reactive melt infiltration. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 16906-16915. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.190.

79. Chen B., Ni D., Wang J., Jiang Y., Ding Q., Gao L., Zhang X., Ding Y., Dong S. Ablation behavior of C_f/ZrC-SiC-based composites fabricated by an improved reactive melt infiltration. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. P. 4617-4624. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.007.
80. Jia Y., Yao X., Sun J., Li H. Effect of ZrC particle size on the ablation resistance of C/C-ZrC-SiC composites. *Mater. Des.* 2017. Vol. 129. P. 15-25. DOI: /10.1016/j.matdes.2017.05.019.
81. Li Z., Li H., Zhang S., Wang J., Li W., Sun F. Effect of reaction melt infiltration temperature on the ablation properties of 2D C/C-SiC-ZrC composites. *Corros. Sci.* 2012. Vol. 58. P. 12-19. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.01.001.
82. Li C., Li K., Li H., Zhang Y., Ouyang H., Yao D., Liu L. Microstructure and ablation resistance of carbon/carbon composites with a zirconium carbide rich surface layer. *Corros. Sci.* 2014. Vol. 85. P. 160-166. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.04.013.
83. Yan C., Liu R., Cao Y., Zhang C. Fabrication and properties of PIP 3D C_f/ZrC-SiC composites. *Mater. Sci. Eng., A* 2014. Vol. 591. P. 105-110. DOI: 10.1016/j.msea.2013.10.102.
84. Yan C., Liu R., Zha B., Zhang C. Fabrication and properties of 3-dimensional 4-directional C_f/HfC-SiC composites by precursor impregnation and pyrolysis process. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 739. P. 955-960. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.059.
85. Zeng C., Zhang M., He H., Wang X., Tong K., Wang Y., Xu P., Zheng L., Zeng G., Su Z., Huang Q. The effect of carbon source addition order during sol-gel process on the properties of C/C-ZrC-SiC composites. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. No. 24. P. 35366-35377. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.080.
86. Li C., Li K., Ouyang H., Huang J., Li H., Zhang Y., Fei J., Kong X. Effect of ZrO₂ morphology on the ablation resistance of carbon/carbon composites containing ZrC prepared by the carbothermal reduction reaction. *Corros. Sci.* 2016. Vol. 102. P. 405-412. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.10.033.
87. Wang D., Wang Y., Rao J., Ouyang J., Zhou Y., Song G. Influence of reactive melt infiltration parameters on microstructure and properties of low temperature derived C_f/ZrC composites. *Mater. Sci. Eng., A* 2013. Vol. 568. P. 25-32. DOI: 10.1016/j.msea.2012.12.065.
88. Kannan R., Rangaraj L. Processing and characterization of C_f/ZrB₂-SiC-ZrC composites produced at moderate pressure and temperature. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No. 2. P. 2625-2631. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.073.
89. Li Y., Chen S., Ma X., Hu H., Zhang Y. Influence of preparation temperature on the properties of C/ZrC composites. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 690. P. 206-211. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.103.

90. Zhuang L., Fu Q., Li H. SiC_{nw}/PyC core-shell networks to improve the bonding strength and oxyacetylene ablation resistance of ZrB₂-ZrC coating for C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composites. *Carbon*. 2017. Vol. 124. P. 675-684. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.09.019.
91. He Q., Li H., Yin X., Wang C., Lu J. Microstructure, mechanical and anti-ablation properties of SiC_{nw}/PyC core-shell networks reinforced C/C-ZrC-SiC composites fabricated by a multistep method of chemical liquid-vapor deposition. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 20414-20426. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.07.018.
92. Qing X., Sun W., Tian T., Xiong X., Zhang H., Chen Z., Zeng Y. Structural characteristics and ablative behavior of C/C-ZrC-SiC composites reinforced with “Z-pins like” Zr-Si-B-C multiphase ceramic rods. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 18895-18902. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.04.211.
93. Xin Y., Huang Q., Su Z., Chang X., Xue L., Zhong P., Li J. Ablative property and mechanism of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composites reinforced by SiC networks under plasma flame. *Corros. Sci.* 2016. Vol. 107. P. 9-20. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.02.015.
94. He Q., Li H., Yin X., Lu J. Effects of PyC shell thickness on the microstructure, ablation resistance of SiC_{nws}/PyC-C/C-ZrC-SiC composites. *J. Mater. Sci. Tech.* 2021. Vol. 71. P. 55-66. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.08.047.
95. Hu C., Pang S., Tang S., Wang S., Huang H., Cheng H. Ablation and mechanical behavior of a sandwich-structured composite with an inner layer of C_f/SiC between two outer layers of C_f/SiC-ZrB₂-ZrC. *Corros. Sci.* 2014. Vol. 80. P. 154-163. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.11.019.
96. Tian T., Sun W., Xiong X., Xu Y., Chen Y., Zeng Y., Liu F. Novel “Z-pins like” vanadium rods prepared by solid phase sintering to improve ablation resistance of the C/C-ZrC-SiC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. No. 4. P. 1696-1702. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.015.
97. Tian T., Sun W., Qing X., Xiong X., Zhang H., Chu Y., Chen Z., Zeng Y. Intelligent cooling structure design of “Z-pins like” silicon rods to enhance the ablation resistance of C/C-ZrC-SiC composites above 2500 °C. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 3875-3886. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.016.
98. Tian T., Sun W., Qing X., Chu Y., Chen H., Liu Y., Xiong X., Zhang H. Effect of surface structure unit of 3D needled carbon fiber preform on the ablation improvement of “Z-pins like” V_{0.9}-Si_{0.1} rod for C/C-ZrC-SiC. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. No. 23. P. 33463-33475. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.08.253.
99. Zhu S., Zhang G., Bao Y., Sun D., Zhang Q., Meng X., Hu Y., Yan L. Progress in preparation and ablation resistance of ultra-high-temperature ceramics modified C/C composites for extreme environment. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2023. Vol. 62. P. 20220276. DOI: 10.1515/rams-2022-0276.

100. Fu Q., Zhang P., Zhuang L., Zhou L., Zhang J., Wang J., Hou X., Riedel R., Li H. Micro/nano multiscale reinforcing strategies toward extreme high-temperature applications: Take carbon/carbon composites and their coatings as the examples. *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. Vol. 96. P. 31-68. DOI: 10.1016/j.jmst.2021.03.076.
101. Arai Y., Inoue R., Goto K., Kogo Y. Carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic matrix composites: A review. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 14481-14489. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.065.
102. Paul A., Binner J., Vaidhyanathan B. UHTC composites for hypersonic application. In: W.G. Fahrenholtz, W.E. Lee, E.J. Wuchina, Y. Zhou (Eds.). *Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environment applications. John Wiley & Sons, Inc.*, 2014. P. 144-166.
103. Kumar C., Kandasubramanian B. Advances in ablative composites of carbon based materials: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. Vol. 58. P. 22663-22701. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b04625.
104. 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. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. P. 1-28. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.013.
105. Savino R., Criscuolo L., Daniele Di Martino G., Mungiguerra S. Aero-thermo-chemical characterization of ultra-high-temperature ceramics for aerospace applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018 Vol. 38 P. 2937-2953. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.043.
106. Tang S., Hu C. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: A review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. No. 2. P. 117-130. DOI: 10.1016/j.jmst.2016.08.004.
107. Tang S., Deng J., Wang S., Liu W., Yang K. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites. *Mater. Sci. Eng., A*. 2007. Vol. 465. P. 1-7. DOI: 10.1016/j.msea.2007.02.040.
108. Zhao D., Zhang C., Hu H., Zhang Y. Ablation behavior and mechanism of 3D C/ZrC composite in oxyacetylene torch environment. *Compos. Sci. Technol.* 2011. Vol. 71. P. 1392-1396. DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.05.005.
109. Tong Y., Hu Y., Liang X., Zhang Z., Li Y., Chen Z., Xiong X., Hua M. Carbon fiber reinforced ZrC based ultra-high temperature ceramic matrix composite subjected to laser ablation: Ablation resistance, microstructure and damage mechanism. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 14408-14414. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.02.236.
110. Sun W., Xiong X., Huang B., Li G., Zhang H., Chen Z., Zheng X. ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites. *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 3368-3371. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.047.

111. Zhu Y., Wang S., Chen H., Li W., Chen Z. Fabrication and characterization of 3-D C_f/ZrC composites by low-temperature liquid metal infiltration. *Composites Part B*. 2014. Vol. 56. P. 756-761. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.09.029.
112. Yan C., Liu R., Cao Y., Zhang C., Zhang D. Ablation behavior and mechanism of C/ZrC, C/ZrC-SiC and C/SiC composites fabricated by polymer infiltration and pyrolysis process. *Corros. Sci.* 2014. Vol. 86. P. 131-141. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.05.005.
113. Wang S., Zhu Y., Chen H., Li W., Chen Z. Effect of Cu on the ablation properties of C_f/ZrC composites fabricated by infiltrating C_f/C preforms with Zr-Cu alloys. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 4. P. 5976-5983. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.01.036.
114. Jiang J., Wang S., Li W., Shen X., Chen Z. Preparation and properties of C/TaC composites via PIP process. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No. 2. P. 2379-2383. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.025.
115. Paul A., Venugopal S., Binner J., Vaidhyanathan B., Heaton A., Brown P. UHTC-carbon fibre composites: Preparation, oxyacetylene torch testing and characterisation. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. P. 423-432.
116. Shen X., Li K., Li H., Fu Q., Li S., Deng F. The effect of zirconium carbide on ablation of carbon/carbon composites under an oxyacetylene flame. *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53. P. 105-112. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.09.028.
117. Tong Y., Bai S., Chen K. C/C-ZrC composite prepared by chemical vapor infiltration combined with alloyed reactive melt infiltration. *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. P. 5723-5730. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.04.017.
118. Lin W., Chen S., Li Y., Jia Y., Pan Y., Hu H. Fabrication, microstructure and properties of C/C-ZrC composites prepared by an asphalt-Zr(acac)₄ precursor. *Mater. Res. Express*. 2018. Vol. 5. P. 105601. DOI: 10.1088/2053-1591/aad99e.
119. Li C., Li G., Ouyang H., Huang J., Hou X. Microstructure and properties of C/C-ZrC composites prepared by hydrothermal deposition combined with carbothermal reduction. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 741. P. 323-330. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.148.
120. Zhou W., Ran L., Peng K., Ge Y., Wu H., Yi M. Microstructure and ablation property of a carbon/carbon-ZrC composite fabricated by reactive melt infiltration with Zr/Cu powder mixture. *Adv. Eng. Mater.* 2016. Vol. 18. P. 162-168. DOI: 10.1002/adem.201500206.
121. Xie J., Li K., Sun G., Li H. Effects of precursor concentration on the microstructure and properties of ZrC modified C/C composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No. 17. P. 14642-14651. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.07.177.

122. Li Y., Meng X., Jia Y., Chen S., Mei M., Li G. Properties of C/C-ZrC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis with a meltable precursor. *Mater. Res. Express*. 2019. Vol. 6. P. 085632. DOI: 10.1088/2053-1591/ab2785.
123. Liu T., Fu Q., Zhang J. Microstructure and mechanical performance evolution of C/C-ZrC composites exposed to oxyacetylene flame. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. No. 16. P. 22654-22661. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.279.
124. Shen X., Gao N., Shi Z., Wang X., Zhang L., Huang J., Li K. New insight into the ablation behavior of C/C-ZrC composites in a nitrogen plasma torch with a high heat flux of $\sim 25 \text{ MW/m}^2$. *Corros. Sci.* 2021. Vol. 185. P. 109409. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109409.
125. Zeng Y., Xiong X., Li G., Chen Z., Sun W., Wang D. Microstructure and ablation behavior of carbon/carbon composites infiltrated with Zr-Ti. *Carbon*. 2013. Vol. 4. P. 300-309. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.11.042.
126. Shen X., Wang X., Shi Z., Li C., Huang J., Li K. Effect of yttrium carbide on ablation behavior of zirconium carbide modified carbon/carbon composites. *Corros. Sci.* 2020. Vol. 170. P. 108675. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108675.
127. Li S., Li K., Li H., Li Y., Yuan Q. Effect of HfC on the ablative and mechanical properties of C/C composites. *Mater. Sci. Eng., A*. 2009 Vol. 517 P. 61-67. DOI: 10.1016/j.msea.2009.03.040.
128. Li C., Li K., Li H., Ouyang H., Zhang Y., Guo L. Ablation resistance and thermal conductivity of carbon/carbon composites containing hafnium carbide. *Corros. Sci.* 2013. Vol. 75. P. 169-175. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.05.029.
129. Xue L., Su Z., Yang X., Huang D., Yin T., Liu C., Huang Q. Microstructure and ablation behavior of C/C-HfC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis. *Corros. Sci.* 2015. O6. 94. P. 165-170. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.01.053.
130. Zhang Y., Shao D., Feng G., Fu Y., Li J. Ablation-resistant $\text{Ta}_{0.78}\text{Hf}_{0.22}\text{C}$ solid solution ceramic modified C/C composites for oxidizing environments over 2200°C . *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 6181-6188. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.031.
131. Li H., Yao D., Fu Q., Liu L., Zhang Y., Yao X., Wang Y., Li H. Anti-oxidation and ablation properties of carbon/carbon composites infiltrated by hafnium boride. *Carbon*. 2013. Vol. 52. P. 418-426. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.09.053.
132. Liu L., Lin H., Shi X., Fu Q., Feng W., Yao X., Ni C. Influence of SiC additive on the ablation behavior of C/C composites modified by ZrB_2 -ZrC particles under oxyacetylene torch. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 541-549. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.06.036.
133. Shen X., Liu L., Li W., Li K. Ablation behaviour of C/C-ZrC composites in a solid rocket motor environment. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 9. P. 11793-11803. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.05.147.

134. Wang Y., Zhu X., Zhang L., Cheng L. Reaction kinetics and ablation properties of C/C-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P. 1277-1283. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.12.002.
135. Zhou H., Ni D., He P., Yang J., Hu J., Dong S. Ablation behavior of C/C-ZrC and C/SiC-ZrC composites fabricated by a joint process of slurry impregnation and chemical vapor infiltration. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. No. 5. P. 4777-4782. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.062.
136. Shen X., Li K., Li H., Du H., Cao W., Lan F. Microstructure and ablation properties of zirconium carbide doped carbon/carbon composites. *Carbon.* 2010. Vol. 48. P. 344-351. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.09.035.
137. Chen Z., Wu Y., Chen Y., Wang H., Zeng Y., Xiong X. Preparation and oxidation behavior of C_f/C-TaC composites. *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 254. P. 123428. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123428.
138. McCormack S., Tseng K., Weber R., Kapush D., Ushakov S., Navrotsky A., Kriven W. In-situ determination of the HfO₂-Ta₂O₅-temperature phase diagram up to 3000 °C. *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 102. P. 4848-4861. DOI: 10.1111/jace.16271.
139. Paul A., Rubio V., Binner J., Vaidhyanathan B., Heaton A., Brown P. Evaluation of the high temperature performance of HfB₂ UHTC particulate filled C_f/C composites. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2017. Vol. 14. No. 3. P. 344-353. DOI: 10.1111/ijac.12659.
140. Rubio V., Ramanujam P., Cousinet S., LePage G., Ackerman T., Hussain A., Brown P., Dautremonte I., Binner J. Thermal properties and performance of carbon fiber-based ultra-high temperature ceramic matrix composites (C_f-UHTCMCs). *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 103. P. 3788-3796. DOI: 10.1111/jace.17043.
141. Zhao Z., Li K., Li W. Ablation behavior of ZrC-SiC-ZrB₂ and ZrC-SiC inhibited carbon/carbon composites components under ultrahigh temperature conditions. *Corros. Sci.* 2021. Vol. 189. P. 109598. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109598.
142. Zhao Z., Li K., Liu Q., Li W., Zhang Y. Enhanced anti-ablation performance of carbon/carbon composites modified with ZrC-SiC. *Vacuum.* 2018. Vol. 156. P. 123-127. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.07.025.
143. Li K., Duan T., Zhang J., Liu N., Zhang M. Ablation mechanism of carbon/carbon composites modified by HfC-SiC in two conditions under oxyacetylene torch. *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. No. 1. P. 71-78. DOI: 10.1016/j.jmst.2016.01.013.
144. Tan W., Li K., Li H., Zhang J., Ni C., Cao A., Ma C. Ablation behavior and mechanism of C/C-HfC-SiC composites. *Vacuum.* 2015. Vol. 116. P.124-129. DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.03.024.

145. Yan M., Li H., Fu Q., Xie J., Liu L., Feng B. Ablative property of C/C-SiC-HfC composites prepared via precursor infiltration and pyrolysis under 3,000 °C oxyacetylene torch. *Acta Metall. Sin.* 2014. Vol. 27. P. 981-987. DOI: 10.1007/s40195-014-0110-y.
146. Li Z., Li H., Zhang S., Li K. Microstructure and ablation behaviors of integer felt reinforced C/C-SiC-ZrC composites prepared by a two-step method. *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. P. 3419-3425. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.12.054.
147. Li J., Yang X., Su Z., Xue L., Zhong P., Li S., Huang Q., Liu H. Effect of ZrC-SiC content on microstructure and ablation properties of C/C composites. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2016. Vol. 26. P. 2653-2664. DOI: 10.1016/S1003-6326(16)64392-3.
148. Wang Y., Zhu X., Zhang L., Cheng L. C/C-SiC-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with $\text{Si}_{0.87}\text{Zr}_{0.13}$ alloy. *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. P. 4337-4343. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.02.016.
149. Wang S., Li H., Ren M., Zuo Y., Yang M., Zhang J., Sun J. Microstructure and ablation mechanism of C/C-ZrC-SiC composites in a plasma flame. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 10661-10667. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.04.089.
150. Zhuang L., Fu Q., Tan B., Guo Y., Ren Q., Li H., Li B., Zhang J. Ablation behaviour of C/C and C/C-ZrC-SiC composites with cone-shaped holes under an oxyacetylene flame. *Corros. Sci.* 2016. Vol. 102. P. 84-92. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.09.022.
151. Xie J., Li K., Li H., Fu Q., Guo L. Ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC-SiC composites under an oxyacetylene torch at 3000 °C. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 4171-4178. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.273.
152. Zhao Z., Li K., Li W., Liu Q., Kou G., Zhang Y. Preparation, ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC-SiC and C/C-SiC composites. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 7481-7491. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.125.
153. Wu X., Su Z., Huang Q., Tong K., Xie X., Zeng C. Effect of ZrC particle distribution on the ablation resistance of C/C-SiC-ZrC composites fabricated using precursor infiltration pyrolysis. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. No. 10. P. 16062-16067. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.157.
154. Liu Y., Fu Q., Wang B., Liu T., Sun J. The ablation behavior and mechanical property of C/C-SiC-ZrB₂ composites fabricated by reactive melt infiltration. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 6138-6147. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.02.008.
155. Makurunje P., Monteverde F., Sigalas I. Self-generating oxidation protective high-temperature glass-ceramic coatings for C_f/C-SiC-TiC-TaC UHTC matrix composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. P. 3227-3239. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.068.

156. Liu C., Cao L., Chen J., Xue L., Tang X., Huang Q. Microstructure and ablation behavior of SiC coated C/C-SiC-ZrC composites prepared by a hybrid infiltration process. *Carbon*. 2013. Vol. 65. P. 196-205. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.014.
157. Ran L., Rao F., Peng K., Yin H., Yi M. Preparation and properties of C/C-ZrB₂-SiC composites by high-solid-loading slurry impregnation and polymer infiltration and pyrolysis (PIP). *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2019. Vol. 29. P. 2141-2150. DOI: 10.1016/S1003-6326(19)65120-4.
158. Liu Y., Fu Q., Zhang J., Li L., Zhuang L. Erosion resistance of C/C-SiC-ZrB₂ composites exposed to oxyacetylene torch. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36. No. 15. P. 3815-3821. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.007.
159. Liu Y., Fu Q., Wang B., Guan Y., Liu Y. Ablation behavior of C/C-SiC-ZrB₂ composites in simulated solid rocket motor plumes. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 727. P. 135-145. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.08.114.
160. Liu Y., Fu Q., Guan Y., Wang B., Shen Q. Ablation behavior of sharp-shape C/C-SiC-ZrB₂ composites under oxyacetylene flame. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 713. P. 19-27. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.04.188.
161. Tang Z., Yi M., Xiang Q., Du Y., Peng K. Mechanical and ablation properties of a C/C-HfB₂-SiC composite prepared by high-solid-loading slurry impregnation combined with precursor infiltration and pyrolysis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 610-6170. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.055.
162. Zhang J., Fu Q., Wang L. Preparation, ablation behavior and thermal retardant ability of C/C-HfB₂-SiC composites. *Mater. Des.* 2017. Vol. 132. P. 552-558. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.041.
163. Zhang J., Qu J., Fu Q. Ablation behavior of nose-shaped HfB₂-SiC modified carbon/carbon composites exposed to oxyacetylene torch. *Corros. Sci.* 2019. Vol. 151. P. 87-96. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.02.015.
164. Fang C., Huang B., Yang X., He K., Chen L., Shi A., Zhang Z., Huang Q. Effects of LaB₆ on the microstructures and ablation properties of 3D C/C-SiC-ZrB₂-LaB₆ composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 2781-2790. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.024.
165. Yang X., Su Z., Huang Q., Chang X., Fang C., Chen L., Zeng G. Effects of oxidizing species on ablation behavior of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 19195-19205. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.09.083.
166. Huang D., Zhang M., Huang Q., Wang L., Xue L., Tang X., He K. Ablation mechanism of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composite fabricated by polymer infiltration and pyrolysis with perform of C_f/ZrB₂. *Corros. Sci.* 2015. Vol. 98. P. 551-559. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.05.064.

167. Huang D., Zhang M., Huang Q., Wang L., Tong K. Mechanical property, oxidation and ablation resistance of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composite fabricated by polymer infiltration and pyrolysis with preform of C_f/ZrB₂. *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. P. 481-486. DOI: 10.1016/j.jmst.2016.09.003.
168. Zhuang L., Fu Q., Liu T. Ablation resistance of wedge-shaped C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composites exposed to an oxyacetylene torch. *Corros. Sci.* 2016. Vol. 112. P. 462-470. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.08.010.
169. Zhang M., Li K., Shi X., Tan W. Effects of SiC interphase on the mechanical and ablation properties of C/C-ZrC-ZrB₂-SiC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis. *Mater. Des.* 2017 Vol. 122 P. 322-329. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.02.086.
170. Liu L., Li B., Feng W., Tang C., Zhang J., Yao X., Yang Z., Guo Y., Wang P., Zhang Y. Effect of loading spectrum with different single pulsing time on the cyclic ablation of C/C-SiC-ZrB₂-ZrC composites in plasma. *Corros. Sci.* 2021 Vol. 192 P. 109817 DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109817.
171. Yin X., Cheng L., Zhang L., Xu Y. Oxidation behaviors of C/SiC in the oxidizing environments containing water vapor. *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. Vol. 348. P. 47-53. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00644-5.
172. Li Q., Dong S., Wang Z., Huang S., Cheng X. Ablation behavior and mechanism of 3D C_f/ZrC-SiC composites in a plasma wind tunnel environment. *J. Asian Ceram. Soc.* 2015. Vol. 3. P. 377-382. DOI: 10.1016/j.jascr.2015.07.005.
173. Chen S., Zhang C., Zhang Y., Zhao D., Hu H., Zhang Z. Mechanism of ablation of 3D C/ZrC-SiC composite under an oxyacetylene flame. *Corros. Sci.* 2013. Vol. 68. P. 168-175. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.11.009.
174. Yang X., Li K., Bai L., Zhao Z., Wang Y. Thermal ablation behavior of SiC coating for 3D braided carbon fiber reinforced ZrC-SiC composites in different heat fluxes. *Vacuum.* 2018. Vol. 156. P. 334-344. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.07.035.
175. Yan C., Liu R., Cao Y., Zhang C., Zhang D. Preparation and properties of 3D needle-punched C/ZrC-SiC composites by polymer infiltration and pyrolysis process. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 10961-10970. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.03.099.
176. Li Q., Dong S., Wang Z., Shi G., Ma Y., Zhou H., Wang Z., He P. Microstructures and mechanical properties of 3D 4-directional, C_f/ZrC-SiC composites using ZrC precursor and polycarbosilane. *Mater. Sci. Eng., B.* 2013. Vol. 178. P. 1186-1190. DOI: 10.1016/j.mseb.2013.07.001.
177. Li Q., Dong S., Wang Z., Shi G., Ma Y., Zhou H., Wang Z. Fabrication and properties of 3-D C_f/ZrC-SiC composites via in-situ reaction. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 2483-2488. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.07.022.

178. Jiang J., Wang S., Li W., Chen Z., Zhu Y. Preparation of 3D C_f/ZrC-SiC composites by joint processes of PIP and RMI. *Mater. Sci. Eng., A*. 2014. Vol. 607. P. 334-340. DOI: 10.1016/j.msea.2014.03.071.
179. Duan L., Luo L., Liu L., Wang Y. Ablation of C/SiC-HfC composite prepared by precursor infiltration and pyrolysis in plasma wind tunnel. *J. Adv. Ceram.* 2020. Vol. 9. P. 393-402. DOI: 10.1007/s40145-020-0379-4.
180. Chen S., Huang H., Zhang Y., Zhang C., Wang Q. Effects of TaC amount on the properties of 2D C/SiC-TaC composites prepared via precursor infiltration and pyrolysis. *Mater. Des.* 2013. Vol. 51. P. 19-24. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.03.073.
181. Zou X., Ni D., Chen B., Ye L., Sun Y., Lu J., Cai F., Gao L., Zhao T., Dong S. Fabrication and properties of C_f/Ta₄HfC₅-SiC composite via precursor infiltration and pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 104. P. 6601-6610. DOI: 10.1111/jace.18007.
182. Fan X., Yin X., Wang L., Cheng L., Zhang L. Processing, microstructure and ablation behavior of C/SiC-Ti₃SiC₂ composites fabricated by liquid silicon infiltration. *Corros. Sci.* 2013. Vol. 74. P. 98-105. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.04.029.
183. Cai F., Ni D., Chen B., Ye L., Sun Y., Lu J., Zou X., Zhou H., He P., Zhao T., Dong S. Fabrication and properties of C_f/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C-SiC high-entropy ceramic matrix composites via precursor infiltration and pyrolysis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 5863-5871. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.026.
184. Luo L., Wang Y., Duan L., Liu L., Wang G. Ablation behavior of C/SiC-HfC composites in the plasma wind tunnel. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36. P. 3801-3807. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.017.
185. Yan C., Liu R., Zhang C., Cao Y., Wang Y. Effects of SiC/HfC ratios on the ablation and mechanical properties of 3D C_f/HfC-SiC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. P. 2343-2351. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.017.
186. Wang Y., Xu Y., Wang Y., Cheng L., Zhang L. Effects of TaC addition on the ablation resistance of C/SiC. *Mater. Lett.* 2010. Vol. 64. P. 2068-2071. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.04.051.
187. Zhao X., Wang Y., Duan L., Luo L., Lu Y. Improved ablation resistance of C/SiC-ZrB₂ composites via polymer precursor impregnation and pyrolysis. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 12480-12489. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.118.
188. Zhang D., Hu P., Dong S., Liu X., Wang C., Zhang Z., Zhang X. Oxidation behavior and ablation mechanism of C_f/ZrB₂-SiC composite fabricated by vibration-assisted slurry impregnation combined with low temperature hot pressing. *Corros. Sci.* 2019. Vol. 161. P. 108181. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108181.

189. Wang Y., Liu W., Cheng L., Zhang L. Preparation and properties of 2D C/ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramic composites. *Mater. Sci. Eng., A*. 2009. Vol. 524. P. 12-133. DOI: 10.1016/j.msea.2009.07.005.
190. Zhang D., Yu H., Wang A., Hu P., Ren L., Sun D. Ablation behavior and mechanisms of 3D C_f/ZrB₂-SiC composite applied in long-term temperature up to 2400 °C. *Corros. Sci.* 2021. Vol. 190. P. 109706. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109706.
191. Chen B., Ni D., Liao C., Jiang Y., Lu J., Dong S. Long-term ablation behavior and mechanisms of 2D-C_f/ZrB₂-SiC composites at temperatures up to 2400 °C. *Corros. Sci.* 2020. Vol. 177. P. 108967. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108967.
192. Chen X., Feng Q., Zhou, Dong S., Wang J., Cao Y., Kan Y., Ni D. Ablation behavior of three-dimensional C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ composites prepared by a joint process of sol-gel and reactive melt infiltration. *Corros. Sci.* 2018. Vol. 134. P. 49-56. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.02.011.
193. Pi H., Fan S., Wang Y. C/SiC-ZrB₂-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with ZrSi₂ alloy. *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. P. 6541-6548. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.05.035.
194. Liu H., Liu J., Liu H., Zhang G. Changed oxidation behavior of ZrB₂-SiC ceramics with the addition of ZrC. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 8247-8251. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2015.02.150.
195. Chen X., Dong S., Kan Y., Zhou H., Hu J., Wang D. 3D C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ composites fabricated via sol-gel process combined with reactive melt infiltration. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36. P. 3607-3613. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.011.
196. Li L., Wang Y., Cheng L., Zhang L. Preparation and properties of 2D C/SiC-ZrB₂-TaC composites. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P. 891-896. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.10.033.
197. Uhlmann F., Wilhelmi C., Schmidt-Wimmer S., Beyer S., Badini C., Padovano E. Preparation and characterization of ZrB₂ and TaC containing C_f/SiC composites via polymer-infiltration-pyrolysis process. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. P. 1955-1960. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.048.
198. Xu T., Ma Q., Chen Z. High-temperature behavior of C_f/SiOC composites in inert atmosphere. *Mater. Sci. Eng., A*. 2011. Vol. 530. P. 266-270. DOI: 10.1016/j.msea.2011.09.084.
199. Zoli L., Vinci A., Galizia P., Melandri C., Sciti D. On the thermal shock resistance and mechanical properties of novel unidirectional UHTCMCs for extreme environments. *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. P. 9148. DOI: 10.1038/s41598-018-27328-x.
200. Zhou H., Yang J., Gao L., Ni D., Wang H., Dong S. Effect of ZrC amount and distribution on the thermomechanical properties of C_f/SiC-ZrC composites. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2019. Vol. 16. P. 1321-1328. DOI: 10.1111/ijac.13217.

201. He Q., Li H., Wang C., Li T., Lu J. Microstructure and ablation property of gradient ZrC-SiC modified C/C composites prepared by chemical liquid vapor deposition. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 13283-13296. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.04.018.
202. Wu H., Yi M., Ge Y., Peng K., Ran L. Microstructure and ablation behaviour of a carbon/carbon-ZrC-Cu composite prepared by adding Ti to Zr/Cu powder mixture. *Corros. Sci.* 2019. Vol. 160. P. 108175. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108175.
203. Xu Y., Sun W., Xiong X., Liu F., Miao C. Chloride salt assisted reactive molten infiltration method for C_f-UHTCs and their unique microstructure. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 6424-6435. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.122.
204. Hao Z., Sun W., Xiong X., Chen Z., Wang Y. Effects of Ti/Al addition on the microstructures and ablation properties of C_f/C-MoSi₂-SiC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36. P. 457-464. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.039.
205. Kan X., Ding J., Yu C., Zhu H., Deng C., Li G. Low-temperature fabrication of porous ZrC/C composite material from molten salts. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 6377-6384. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.02.048.
206. Tatarko P., Valenza F., Ünsal H., Kovalčíková A., Sedláček J., Šajgalík P. Design of Lu₂O₃-reinforced C_f/SiC-ZrB₂-ZrC ultra-high temperature ceramic matrix composites: Wetting and interfacial reactivity by ZrSi₂ based alloys. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. No. 5. P. 3051-3060. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.055.
207. Opeka M., Talmy I., Zaykoski J. Oxidation-based materials selection for 2000°C+ hypersonic aero surfaces: theoretical considerations and historical experience. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5887-5904. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77.
208. Fang C., Yang X., He K., Chen L., Zeng G., Shi A., Huang Q., Huang B. Microstructure and ablation properties of La₂O₃ modified C/C-SiC composites prepared via precursor infiltration pyrolysis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. No. 4. P. 762-772. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.041.
209. Yurishcheva A., Astapov A., Lifanov I., Rabinskiy L. High temperature coatings for oxidation and erosion protection of heat-resistant carbonaceous materials in high-speed flows. *Key Eng. Mater.* 2018. Vol. 771. P. 103-117. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.771.103.
210. Didenko A., Astapov A., Terentieva V. Effects of alloying ZrB₂(HfB₂)-SiC with tantalum on the structure and resistance to high-temperature oxidation and ablation: A review. *Powder Metall. Funct. Prop.* 2023. Vol. 17. No. 2. P. 14-34. DOI: 10.17073/1997-308X-2023-2-14-34.
211. Peng Z., Sun W., Xiong X., Xu Y., Chen Y. A novel Cr-doped Al₂O₃-SiC-ZrC composite coating for ablative protection of C/C-ZrC-SiC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. P. 2897-2902. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.015.

212. Li H., Zhang L., Cheng L., Wang Y. Ablation resistance of different coating structures for C/ZrB₂-SiC composites under oxyacetylene torch flame. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2009. Vol. 6. P. 145-150. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2008.02320.x.
213. Liu C., Su Z., Huang Q., Chen J., Yang X., Cao L., Yin T., Zhong P. Ablation behavior of ZrC-SiC coated C/C-ZrC-SiC composites prepared by precursor infiltration pyrolysis combined with reactive melt infiltration. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 597. P. 236-242. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.01.231.
214. Shi A., Yang X., Fang C., Chen L., Weng Y., Liu H., Huang Q. Effect of CNTs addition on microstructure, ablation property and mechanism of ZrC-SiC coating for C/C-ZrC-SiC composites. *Vacuum*. 2020. Vol. 172. P. 109099. DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.109099.
215. Astapov A.N., Pogodin V.A., Sukmanov I.V., Zhestkov B.E., Prokofiev M.V. Development of C_f/C-UHTC composite and study of its resistance to oxidation and ablation in high-speed high-enthalpy air plasma flow. *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.* 2024. Vol. 7. No. 3. P. 362-377. DOI: 10.1016/j.ijlmm.2024.02.003.
216. Астапов А.Н., Погудин В.А., Сукманов И.В. Реакционное взаимодействие в системах Hf-Nb-B₄C и Hf-Nb-B₄C-C. *Электротехнология*. 2024. No. 11. С. 30-40. DOI: 10.31044/1684-5781-2024-0-11-30-40.
217. Антипов Е.А., Астапов А.Н., Жестков Б.Е., Погудин В.А., Смирнов А.В., Сукманов И.В. Новый методологический подход к созданию высокотемпературных УККМ // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Всероссийской межотраслевой научной конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы» (ВТККМ-2024). Москва, 26-27 августа 2024 г.* Т. XXXVIII, No. 2 (281). – М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2024. С. 92-93.
218. Pogodin V.A., Astapov A.N. Heat stabilization of polydimethylphenylsilazane. *Russ. Eng. Res.* 2024. Vol. 44. No. 5. P. 738-741. DOI: 10.3103/S1068798X24700989.
219. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Met. Sci. Heat Treat.* 2000. Vol. 42. P. 309-313. DOI: 10.1007/bf02471306.
220. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969. Vol. 2. No 2. P. 65-71. DOI: 10.1107/S0021889869006558.
221. Bale C.W., Chartrand P., Degterov S.A., Eriksson G., Hack K., Mahfoud R.B., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S. FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*. 2002. Vol. 26. No. 2. P. 189-228. DOI: 10.1016/s0364-5916(02)00035-4.
222. Жестков Б.Е. Исследование термохимической устойчивости теплозащитных материалов. *Ученые записки ЦАГИ*. 2014. Т. XLV. No. 5. С. 62-77.

223. *Astapov A.N., Zhestkov B.E., Senyuev I.V., Shtapov V.V.* Methodology of studying high-velocity plasma flow impact on high-temperature materials. *AIP Conf. Proc.* 2023. Vol. 2549. No. 1. 210009. DOI: 10.1063/5.0109458.
224. Пат. 2437961 РФ, МПК C23C 10/26, C23C 24/08 (2006.01). 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.
225. *Жестков Б.Е., Штапов В.В.* Исследование состояния материалов в гиперзвуковом потоке плазмы. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2016. Т. 82. No. 12. С. 58-65.
226. *Белов Г.В., Трусков Б.Г.* Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. – М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с.
227. *Zhao H., Cheng Y.-B.* Formation of TiB₂-TiC composites by reactive sintering. *Ceram. Int.* 1999. Vol. 25. No. 4. P. 353-358. DOI: 10.1016/S0272-8842(98)00048-0.
228. *Vallauri D., Atias-Adrian I.C., Chrysanthou A.* TiC-TiB₂ composites: A review of phase relationships, processing and properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 28. No. 8. P. 1697-1713. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011.
229. *Yeh C.-L., Lin W.-Z.* Combustion synthesis of UHTC composites from Ti-B₄C solid state reaction with addition of VIb transition metals. *Coatings.* 2017. Vol. 7. No. 6. 73. DOI: 10.3390/coatings7060073.
230. *Сукманов И.В.* Реакционное взаимодействие в системах В₄С-Hf-Nb и В₄С-C-Hf-Nb // *Сборник тезисов работ XLVIII Международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения – 2022».* Москва, 12 – 15 апреля 2022 г. – М.: Изд-во «Перо», 2022. – 6,76 Мб. [Электронный ресурс]. – С. 547-548.
231. *Shabalin I.L.* Ultra-High Temperature Materials II: Refractory Carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr Carbides). – Springer Nature B.V., 2019. – 755 p. DOI: 10.1007/978-94-024-1302-1.
232. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение карбидов. – М.: КРАСАНД, 2017. – 800 с.
233. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. – М.: Изд-во ЛКИ, 2015. – 480 с.
234. *Pogodin V.A., Astapov A.N., Eremkina M.S., Babaytsev A.V., Rabinskiy L.N.* Investigation of the low-temperature oxidation effect on the structure and mechanical properties of C/C composite. *Nanosci. Technol.: Int. J.* 2021. Vol. 12. No. 3. P. 29-46. DOI: 10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2021037997.

235. Amoros P., Beltran D., Guillem C., Latorre J. Synthesis and characterization of SiC/MC/C ceramics (M = Ti, Zr, Hf) starting from totally non-oxidic precursors. *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. No. 4. P. 1585-1590. DOI: 10.1021/cm011200s.
236. Riedel R., Mera G., Hauser R., Klonczynski A. Silicon-based polymer-derived ceramics: synthesis properties and applications – a review. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2006. Vol. 114. No. 6. P. 425-444. DOI: 10.2109/jcersj.114.425.
237. Жукова С.В. Керамообразующие пропитывающие олигоорганосилазаны для нитридокремниевой и карбонитридокремниевой керамики: синтез, физико-химические исследования и разработка основ технологии: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.8 // Жукова Светлана Викторовна. – М., 2023. 172 с. Библиогр.: С. 152-171.
238. Жинкин Д.Я., Семенова Е.А., Соболевский М.В., Андрианов К.А. Превращение алкилцикло-силазанов при повышенных температурах. *Элементоорг. соед.* 1963. No. 12. С. 16-17.
239. Shibryaeva L.S., Gorbunova I.Yu., Kerber M.L. Thermooxidative degradation of compositions based on an epoxy oligomer. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2014. Vol. 8. No. 5. P. 733-744. DOI: 10.1134/S199079311405008X.
240. Yu Ga-Er, Parrick J., Edirisinghe M., Finch D., Ralph B. Synthesis of silicon oxynitride from a polymeric precursor. *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29. P. 1680-1685. DOI: 10.1007/BF00368946.
241. Kofstad P. High temperature corrosion. – Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London – New York. – 1988. – 558 p.
242. Liu C., Luo P., Feng Y., Gong W., Zhang F. Phase equilibria in the TiO₂-Nb₂O₅ system: new experiments and thermodynamic modeling. *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49. No. 18. P. 30471-30480. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.06.311.
243. Coutures J.P., Coutures J. The system HfO₂-TiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. Vol. 70. No. 6. P. 382-387. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb05655.x.
244. Wang F., Northwood D.O. Oxides formed between ZrO₂ and Nb₂O₅. *J. Mater. Sci.* 1995. Vol. 30. No. 16. P. 4003-4008. DOI: 10.1007/BF00360700.
245. McCormack S.J., Tseng K.-P., Weber R.J.K., Kapush D., Ushakov S.V., Navrotsky A., Kriven W.M. In-situ determination of the HfO₂-Ta₂O₅-temperature phase diagram up to 3000 °C. *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 102. No. 8. P. 4848-4861. DOI: 10.1111/jace.16271.
246. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 224 с.
247. Weyl A., Janke D. High-temperature ionic conduction in multicomponent solid oxide solutions based on HfO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79. P. 2145-2155. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08949.x.

248. Zhang W., Chen W.-Z., Sun J.-Y., Jiang Z.-Y. Theoretical prediction of ion conductivity in solid state HfO_2 . *Chin. Phys. B*. 2013. Vol. 22. 016601. DOI: 10.1088/1674-1056/22/1/016601.
249. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. – М.: Химия, 1983. – 280 с.
250. Шавиуков В.Е. Прогнозирование термомеханических свойств пироуглеродных матриц углерод-углеродных композитов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.02.04 // Шавиуков Вячеслав Евгеньевич. – Пермь, 2003. 94 с.
251. Эггинс Б.Р. Химическая структура и реакционная способность твердых веществ. Пер. с англ. – М.: Химия, 1976. – 160 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акционерное общество
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ
СПЕЦИАЛЬНОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ»
(АО «ЦНИИСМ»)

ул.Заводская, д. 34, г.Хотьково, Сергиево-Посадский г.о.,
Московская обл., 141371
тел.8-495-993-00-11, факс 8-496-543-82-94
e-mail: tsniism@tsniism.ru
http://www.tsniism.ru
ИНН/КПП 5042003203/ 504201001

В Диссертационный совет
24.2.327.04 (Д 212.125.15)
125993, г. Москва, Волоколамское
шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ

№ _____
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель генерального
директора, к.т.н.
Пичугин А.Н.
« 12 » 10 2025 г.



Акт об использовании результатов исследования от 12.09.2025 г.

Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» (АО «ЦНИИСМ») подтверждает, что научно-прикладные результаты и рекомендации диссертационной работы Сукманова И.В. на тему «**Разработка углерод-керамических композиционных материалов, содержащих карбиды и бориды гафния, титана и ниобия, для эксплуатации в скоростных потоках окислительных газов**», выполненной в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» и в соответствии с планом совместных работ по «Договору о научно-техническом сотрудничестве» с АО «ЦНИИСМ» от 05 октября 2022 г., были использованы в опытном производстве образцов и изделий из углерод-керамических композиционных материалов (УККМ) с матрицами, содержащими ультравысокотемпературные компоненты (УВТК). Полученные УККМ прошли серию газодинамических испытаний при обтекании и нагреве поверхности до 2000-2300 °С потоком воздуха, набегающим со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа.

Созданные УККМ превосходят ранее разработанные материалы с матрицами на основе SiC по уровню рабочих температур и стойкости к абляции.

Предложенный и апробированный в диссертационной работе методологический подход к созданию УККМ с матрицами, содержащими УВТК, принят к применению в АО «ЦНИИСМ» при разработке и изготовлении теплонапряженных деталей органов управления, камер сгорания и проточных трактов двигательных установок перспективных скоростных летательных аппаратов с повышенными тактико-техническими характеристиками.

Начальник отделения, заместитель
главного конструктора, к.т.н.



Пашутов А.В.

Начальник лаборатории, к.т.н.



Антипов Е.А.