

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)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2025 год

Работа выполнена на кафедре 903 «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: – кандидат технических наук  
**Астапов Алексей Николаевич**

Официальные оппоненты: – **Гордеев Сергей Константинович**,  
доктор технических наук, старший научный  
сотрудник, АО «Центральный научно-  
исследовательский институт материалов  
имени Д.И. Менделеева», начальник  
лаборатории

– **Корнев Юрий Витальевич**,  
кандидат технических наук, ФГБУН  
Институт прикладной механики  
Российской академии наук, старший  
научный сотрудник

Ведущая организация: – АО «Государственный научный центр  
Российской Федерации  
«Исследовательский центр имени  
М.В. Келдыша»

Защита диссертации состоится «18» декабря 2025 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Сковрцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МАИ и на сайте [https://mai.ru/upload/iblock/193/mx3shjrqsj8w7liuuit6zc4mzb8vdje8/Dissertatsiya\\_Sukmanov-I.V..pdf](https://mai.ru/upload/iblock/193/mx3shjrqsj8w7liuuit6zc4mzb8vdje8/Dissertatsiya_Sukmanov-I.V..pdf).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Сковрцова С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 вязко-текучем состоянии, стеклофаза заполняет поры и дефекты в структуре, что обуславливает эффект самозалечивания. Защитные свойства пленок, как правило, сохраняются до температуры  $\sim 1650-1700$  °C. 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, что влечет за собой потерю сплошности пленок 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 высокоэнтальпийных 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  $\sim 1800-1900$  °C и выше в сочетании с воздействием потока газов приводит к интенсификации процессов испарения и механического уноса стеклофазы. В результате происходит оголение пористого каркаса на основе  $MeO_2$ , что способствует увеличению каталитических и снижению излучательных характеристик пленок. Наличие градиента температуры по толщине обуславливает сохранение части стекла 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 вязко-текучей 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  $\text{Me}^{4+}$  дополнительных компонентов, обеспечивающих при эксплуатации формирование растворов со структурой типа  $(\text{Me}^{4+})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ,  $(\text{Me}^{4+})_{1-y}(\text{Me}^{5+})_y\text{O}_{2+0,5y}$  и/или комплексных соединений типа  $(\text{Me}^{4+})\text{TiO}_4$ ,  $(\text{Me}^{4+})_6(\text{Me}^{5+})_2\text{O}_{17}$  и т.п. Их образование в составе оксидных пленок приведет к увеличению доли вязкотекучей 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 объеме разработок УККМ с УВТК компонентами матриц крайне низка. Значимые работы по их созданию 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  $\text{C}_f/\text{C}-\text{HfC}-\text{HfB}_2-\text{TiC}-\text{TiB}_2-\text{NbC}-\text{NbB}_2-\text{B}_4\text{C}-(\text{SiC})$ , 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 окислительных газов с реализацией температур на поверхности 2100-2300 °С 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 °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  $Hf-Nb-B_4C$ ,  $Hf-Nb-B_4C-C$  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 °С 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 °С 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-11 $B_4C$ -12,5TiC-12,5TiB<sub>2</sub> (состав I) и 78Hf-5,4Nb-11 $B_4C$ -2,8TiC-2,8TiB<sub>2</sub> (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 вязко-текучее 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 течение 45 мин / 4 ч, пиролиз / карбонизацию связующего в инертной среде при 900 / 850 °С, высокотемпературную термообработку (ВТО) в вакууме при 1750 / 1800 °С и пироуплотнение.

**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-B<sub>4</sub>C, Hf-Nb-B<sub>4</sub>C-C и Hf-Nb-B<sub>4</sub>C-C-TiC-TiB<sub>2</sub> при 1750 °С и давлении аргона 100 Па.

**3.** Составы реакционных смесей в системе Hf-Nb-B<sub>4</sub>C-TiC-TiB<sub>2</sub> и техпроцесс изготовления УККМ, в комплексе обеспечивающие синтез *in situ* керамических составляющих матриц HfC-HfB<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub>-NbC-NbB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>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 C<sub>f</sub>/C-HfC-HfB<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub>-NbC-NbB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>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 (МЦИ) Scopus и Web of Science; 1 статья в журнале с квартилью Q1, включенном в МЦИ 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.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 179 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка использованных источников из 251 наименований и одного приложения. Иллюстративный материал представлен в виде 46 рисунков и 19 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, приведена информация о научной новизне, теоретической и практической значимости, положениях, выносимых на защиту, методологии и методах исследования, а также сведения о достоверности и апробации результатов, публикациях и личном вкладе соискателя.

### **Глава 1. Аналитический обзор литературы**

Представлен аналитический обзор и критический анализ последних достижений в области разработки УККМ. Рассмотрено поведение композитов типа  $C_f$ /УВТК,  $C_f$ /C-УВТК,  $C_f$ /SiC-УВТК и  $C_f$ /C-SiC-УВТК при взаимодействии со скоростными потоками окислительных газов. Показано, что их работоспособность обеспечивается формированием и эволюцией гетерогенных оксидных пленок. 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. Выделены перспективные направления совершенствования разработок. На основании проведенного анализа поставлена цель и сформулированы задачи исследования.

### **Глава 2. Материалы, оборудование и методики исследования**

Исходными компонентами для приготовления реакционных смесей являлись порошки: Hf (99,9%, 1-3 мкм); Nb (99,8%, 40-63 мкм);  $B_4C$  (99,6%, 63-80 мкм); TiC (98,5%, 14-20 мкм);  $TiB_2$  (98,5%, 7-14 мкм). В качестве компонентов связующих использовали: ФФС новолачного типа СФ-010 и СФ-0112А; ТДМФСН, полученный гетеросокоонденсацией эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с кремнийорганической смолой 143-115 при их мольном соотношении 0,31; поливиниловый спирт (ПВС) 16/1; спирт этиловый; уротропин; толуол. В качестве углеродного армирующего компонента использовали ткань саржевого плетения УРАЛ Т-22Р на основе вязкого прекурсора.

Реакционные смеси готовили смешением порошков в планетарной мельнице Активатор-2S (ООО «ЗХМ») в течение 10 мин в среде Ar (скорость вращения 700 об/мин, соотношение масс смесей и размольных тел 1/15). Сушку проводили в вакуумном шкафу VAC-52 (Stegler) при 105 °С, 500 Па, 8 ч.

Для получения компактов в системах Hf-Nb-B<sub>4</sub>C и Hf-Nb-B<sub>4</sub>C-C в реакционную смесь вводили ПВС и ФФС, запрессовывали при давлении 8 МПа и температурах 20 и 150 °С соответственно, а далее подвергали ВТО при 1750 °С, давлении разрежения Ar ~ 100 Па в течение 30 и 60 мин.

Для получения образцов УККМ порошки реакционных смесей в системе Hf-Nb-B<sub>4</sub>C-TiC-TiB<sub>2</sub> совмещали с 80 % раствором ТДМФСН в толуоле или с 50 % раствором ФФС в этиловом спирте в мешалке планетарного типа в течение 6 ч. Далее получали препреги, состоящие из 4-ех, 7-ми или 12-ти слоев ткани УРАЛ Т-22Р, с межслоевым включением приготовленных смесей. Полимеризацию ТДМФСН / ФФС осуществляли в прессе при 60 / 4 МПа, 220 / 160 °С в течение 45 мин / 4 ч. Далее проводили пиролиз / карбонизацию наполненных углепластиковых заготовок в инертной среде при 900 / 850 °С, ВТО в вакууме при 1750 / 1800 °С и насыщение пироуглеродом.

Исходными компонентами для жаростойкого покрытия служили порошки: ZrSi<sub>2</sub> (98,5 %, 30-45 мкм); MoSi<sub>2</sub> (98,5 %, 18-22 мкм); ZrB<sub>2</sub> (98,5 %, 8-10 мкм); Si (99,9 %, 45-63 мкм). На их основе готовили 2 шликера с использованием раствора коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате. Их наносили на образцы УККМ кистью: первый слой на основе Si, а последующие три – на основе смеси ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>. ВТО проводили до 1750 °С, ~ 150-200 Па, Ar.

Открытую пористость, кажущуюся и истинную плотности определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических GR-202 (AND) и лабораторных WA-21 (Zakłady Mechaniki Precyzyjnej) весах с точностью 10<sup>-4</sup> г. Испытания на трехточечный поперечный изгиб выполняли на универсальной электромеханической разрывной машине Instron 5969.

РФА проводили на дифрактометрах ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) и ДРОН-4 (АО «ИЦ «Буревестник»). Шлифы изготавливали на прецизионном оборудовании фирмы Struers. Микроструктурные исследования выполняли на СЭМ EVO-40 (Carl Zeiss), оснащенном ЭДС X-Max 50 (Oxford Instruments). ДСК и ТГА проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch). Изобарно-изотермический потенциал ΔG химических реакций при синтезе и окислении рассчитывали в online-калькуляторе FACT (Ecole Polytechnique and McGill University).

Огневые эксперименты проводили в скоростных высокоэнтальпийных потоках, моделирующих внешнюю и внутреннюю задачи аэродинамики и теплопереноса. Испытания образцов в скоростных потоках воздушной плазмы выполняли на аэродинамическом стенде ФАУ «ЦАГИ», оснащенном индукционным плазмотроном мощностью 240 кВт. Параметры потоков 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 %. Испытания образцов в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа, проводили на плазмотроне ЭДГ-200М АО «ЦНИИСМ».

Теплопроводность, характеристики эксплуатационных (скорости линейного и массового уноса) и функциональных (излучательная способность,

скорость гетерогенной рекомбинации атомов/ионов потока на поверхности пленки) свойств определяли в ходе обработки результатов огневых испытаний.

### **Глава 3. Новый методологический подход к созданию УККМ с УВТК компонентами матриц и его апробация при изготовлении жаростойкого композита на основе ТДМФСН**

Предложен и апробирован новый методологический подход к созданию УККМ с комбинированными матрицами, включающими УВТК компоненты:

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

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.

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

С использованием порошка реакционной смеси, ПВС и ФФС изготовлены компакты и проведено модельное исследование взаимодействия реагентов в системах Hf-Nb- $B_4C$  и Hf-Nb- $B_4C$ -C при ВТО (1750 °C, 30 и 60 мин, ~ 100 Па, Ar) в обеспечение разработки технологии формирования *in situ* матриц УККМ с УВТК фазами. Экспериментальный состав реакционной смеси, расчетные и фазовые составы продуктов взаимодействия компонентов приведены в табл. 1.

Методом РФА установлено, что основными фазами после синтеза в системе Hf-Nb- $B_4C$  являются  $HfB_2$  и  $NbB_2$  в гексагональной модификации. Доля  $HfC$  и  $NbC$  в кубической сингонии относительно низка. Увеличение времени изотермы с 30 до 60 мин приводит к росту содержания  $HfB_2$  и  $NbB_2$  и уменьшению доли  $HfC$  и  $NbC$  (табл. 1), что свидетельствует о повышении полноты конверсии реагентов. Напротив, основными фазами после синтеза в системе Hf-Nb- $B_4C$ -C являются  $HfC$  и  $NbC$ . Доля  $HfB_2$  и  $NbB_2$  весьма мала, но возрастает при увеличении времени изотермы (табл. 1), что связано с борированием карбидов из  $B_4C$ .

Сравнительный анализ фазового состава синтезированных композиций с расчетными составами без учета элементарного углерода и  $B_4C$  (табл. 1) показывает высокое сходжение результатов, улучшающееся для системы Hf-Nb- $B_4C$  по мере увеличения времени изотермической выдержки.

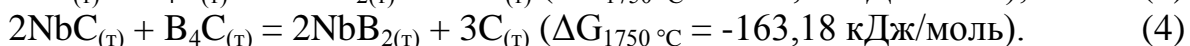
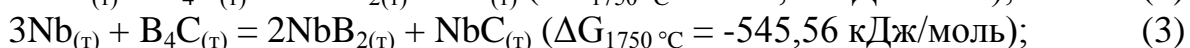
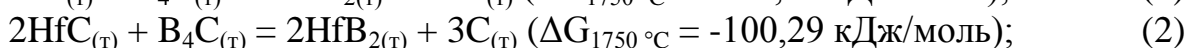
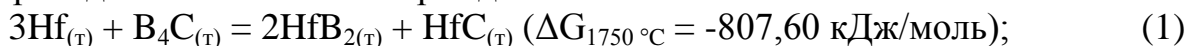
По данным СЭМ и ЭДС морфология и размеры частиц вторичных фаз коррелируют с формой и дисперсностью исходных металлических порошков. Так, средние размеры частиц  $HfB_2$  и  $HfC$  составляют 2-4 мкм, а  $NbB_2$  и  $NbC$  – варьируются от 10-15 до 55-65 мкм. Присутствие в структуре компактов на основе ФФС первичных частиц  $B_4C$  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.

Табл. 1. Экспериментальный состав реакционной смеси, расчетные и фазовые составы продуктов взаимодействия компонентов в системах Hf-Nb-B<sub>4</sub>C и Hf-Nb-B<sub>4</sub>C-C после ВТО (1750 °С, 30 и 60 мин, ~ 100 Па, Ar), вес. % / мол. %

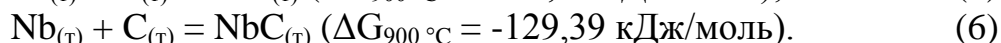
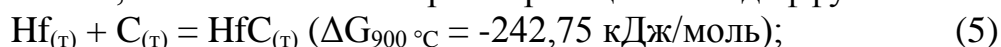
Изотерма, мин	Hf	Nb	B <sub>4</sub> C	HfB <sub>2</sub>	HfC	NbB <sub>2</sub>	NbC
Исходная реакционная смесь							
-	52,1/32,0	33,4/39,2	14,5/28,8	-	-	-	-
-	Расчетный состав продуктов взаимодействия в системе Hf-Nb-B <sub>4</sub> C без учета элементарного углерода						
-	-	-	-	59,5/44,9	-	27,8/36,7	12,7/18,4
-	Фазовый состав (по данным РФА) после взаимодействия компонентов в системе Hf-Nb-B <sub>4</sub> C при ВТО						
30	-	-	-	53,8/41,0	7,9/6,3	24,3/32,4	14,0/20,3
60	-	-	-	59,2/45,4	2,9/2,3	26,0/34,9	11,9/17,4
-	Расчетный состав продуктов взаимодействия в системе Hf-Nb-B <sub>4</sub> C-C без учета B <sub>4</sub> C						
-	-	-	-	-	59,7/44,9	-	40,3/55,1
-	Фазовый состав (по данным РФА) после взаимодействия компонентов в системе Hf-Nb-B <sub>4</sub> C-C при ВТО						
30	-	-	-	3,0/2,2	57,2/43,2	следы	39,8/54,6
60	-	-	-	9,7/7,0	50,1/37,9	1,9/2,4	38,3/52,7

Показано, что взаимодействие в системе Hf-Nb-B<sub>4</sub>C протекает при нагреве до 1750 °С в соответствии с реакциями (1)-(4). Диффузионное насыщение Hf и Nb бором и углеродом из B<sub>4</sub>C по реакциям (1) и (3) приводит к образованию фаз HfB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, HfC и NbC по механизму реакционной диффузии через промежуточные фазы HfB, NbB, HfC<sub>1-x</sub> и Nb<sub>2</sub>C, NbC<sub>1-x</sub> соответственно. Установлено, что скорость взаимодействия металлов с бором из B<sub>4</sub>C выше, чем с углеродом. Борирование HfC и NbC из B<sub>4</sub>C по реакциям (2) и (4) обуславливает переход системы в более термодинамически стабильное состояние.



Образование углерода в результате пиролиза ФФС приводит к изменению маршрута взаимодействия реагентов в системе Hf-Nb-B<sub>4</sub>C-C. Установлено, что уже на стадии нагрева происходит образование HfC и NbC по реакциям (5) и (6). При этом частицы B<sub>4</sub>C не расходуются. Важно отметить, что карбидизация металлов возможна как через твердую (в результате диффузионного насыщения углеродом), так и через газовую фазу (посредством взаимодействия с газообразными продуктами пиролиза ФФС). Таким образом, скорость массопереноса углерода пиролизного остатка ФФС выше, чем бора и углерода из B<sub>4</sub>C. На стадии изотермической выдержки открывается возможность для

борирования HfC и NbC из  $V_4C$  по реакциям (2) и (4) соответственно. Движущей силой этих процессов является снижение свободной энергии системы. Дисперсность первичных (Hf, Nb,  $V_4C$ ) и вторичных (HfC, NbC) частиц, а также режим ВТО оказывают существенное влияние на скорость массопереноса реагентов, в том числе на скорость реакционной диффузии.



Обоснован выбор ТДМФСН в качестве связующего в технологии производства УККМ с позиции высокого выхода пиролизного остатка (60-64 вес. % при ТГА до 1100 °С, He), представленного жаростойкими фазами  $\beta$ -SiC,  $Si_3N_4$  и  $SiO_2$ . Показано, что величина кажущейся энергии активации  $E_a$  процесса окисления на воздухе при 650 °С пиролизного остатка ТДМФСН после ВТО (1750 °С, 30 мин, ~ 100 Па, Ar) имеет значение на 2 порядка выше, чем для остатка ФФС СФ-010 после ВТО и углеродного волокна UMT42S-3К-ЕР на основе ПАН прекурсора ( $E_a = 210, 1,9$  и  $1,5$  кДж/моль соответственно).

Выбор составов реакционных смесей для формирования *in situ* матриц УККМ осложнялся отсутствием в открытой литературе сведений о диаграммах состояния в псевдотройной  $Nb_2O_5$ - $TiO_2$ - $HfO_2$  и псевдобинарной  $Nb_2O_5$ - $HfO_2$  системах. С учетом изоморфизма между Hf и Zr, Nb и Ta при выборе составов наряду с системами  $Nb_2O_5$ - $TiO_2$  и  $HfO_2$ - $TiO_2$  привлекали  $Nb_2O_5$ - $ZrO_2$  и  $Ta_2O_5$ - $HfO_2$ , для которых диаграммы фазовых превращений известны (рис. 1).

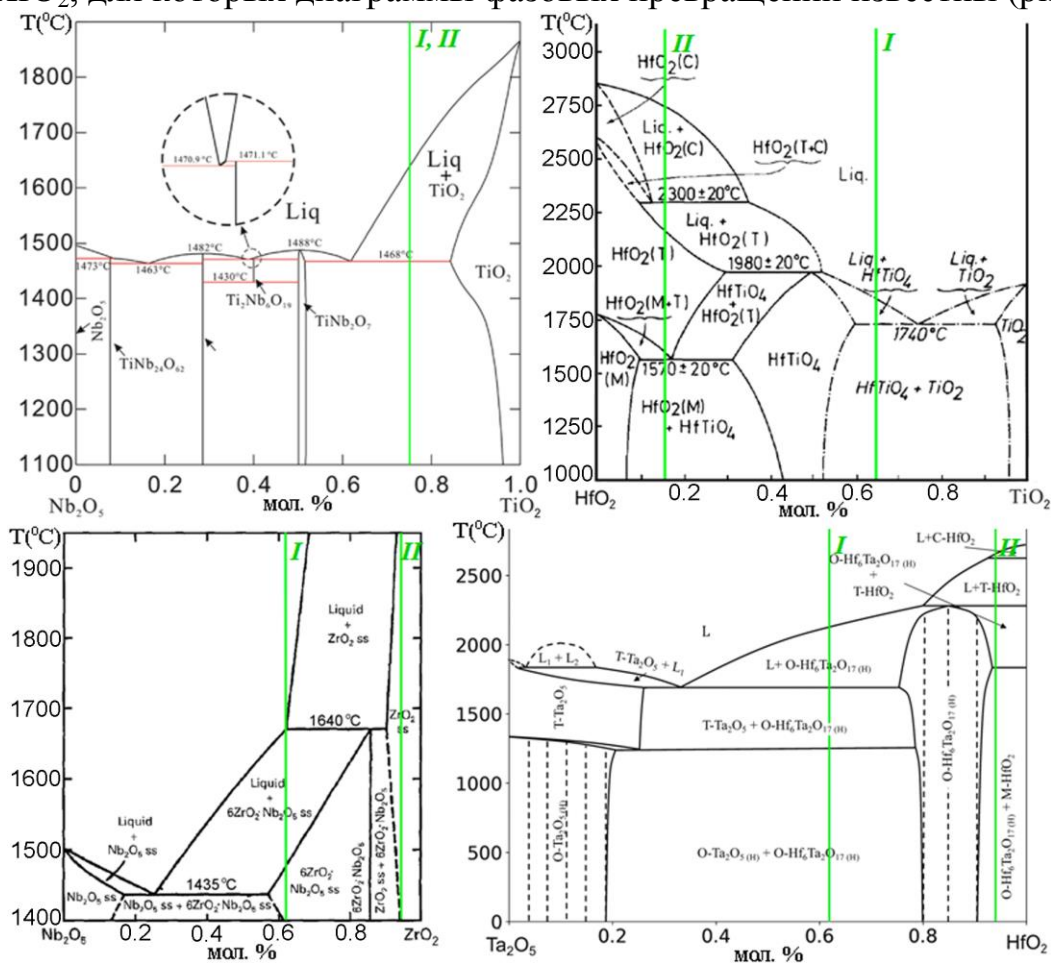


Рис. 1. Диаграммы фазовых превращений в системах  $Nb_2O_5$ - $TiO_2$ ,  $HfO_2$ - $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ - $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ - $HfO_2$  и линии постоянных составов I и II

Экспериментальный состав реакционной смеси (для УККМ состава I) и расчетный состав продуктов взаимодействия между компонентами приведены в табл. 2. Состав смеси отвечает следующей доле оксидов в пленке, формирующейся при окислении, мол. %:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{HfO}_2$  = 18 / 52 / 30 (рис. 1). Предполагали, что рациональное соотношение между относительно легкоплавкими ( $\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$ ,  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ) и тугоплавкими ( $\text{HfTiO}_4$ ,  $\text{Hf}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ ,  $\text{HfO}_2$ ) фазами позволит одновременно обеспечить высокие залечивающие свойства пленки и эффективное сопротивление абляции в скоростном потоке газов. Также считали, что при увеличении времени эксплуатации УККМ пленка будет эволюционировать в сторону повышения тугоплавкости, что связано с процессами испарения и механического уноса легкоплавких ее компонентов. Расчеты выполняли по уравнениям реакций (2), (4) и (7) с учетом карбидизации Hf и Nb по (5) и (6). Расчет мольных концентраций и соотношений между продуктами реакций (2), (4) и (7) осуществляли на основе результатов РФА (табл. 2).

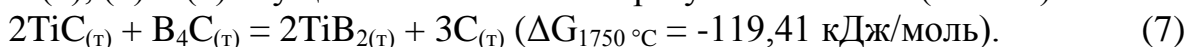


Табл. 2. Состав реакционной смеси (для УККМ состава I), расчетный состав продуктов взаимодействия компонентов в соответствии с уравнениями реакций (2), (4) и (7) с учетом карбидизации по (5) и (6), фазовый состав матрицы полученного УККМ (состав I, ТДМФСН), вес. % / мол. %

Hf	Nb	B <sub>4</sub> C	TiC	TiB <sub>2</sub>	HfC	HfB <sub>2</sub>	NbC	NbB <sub>2</sub>
Исходная реакционная смесь								
39/20,3	25/25	11/18,5	12,5/19,3	12,5/16,9	-	-	-	-
Расчетный состав продуктов реакций после взаимодействия компонентов без учета непрореагировавшего B <sub>4</sub> C и элементарного углерода								
-	-	-	7,2/13,3	20,1/32,1	30,2/17,4	13,4/7,4	21,8/23	7,3/6,8
Фазовый состав (по данным РФА) матрицы полученного УККМ								
-	-	-	7,3/13,7	19,9/32,1	33,6/19,8	13,8/7,8	19,4/20,7	6/5,9
Параметры ячейки, Å	<i>a</i>		4,328	3,033	4,6281	3,137	4,4711	3,109
	<i>c</i>		-	3,233	-	3,474	-	3,280

Получена опытная партия плоских образцов УККМ (состав I, ТДМФСН) размером 150×95×8 мм в количестве 5 шт. Средний привес на стадии пироуплотнения составил 11-12 вес. %, что эквивалентно содержанию пироуглерода (ПУ) в структуре 9-10 вес. %. Основными фазами (по данным РФА) в составе синтезированной керамической части матрицы являются HfC, NbC и TiC в кубической сингонии, а также TiB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> и NbB<sub>2</sub> в гексагональной модификации (табл. 2). Кроме того, по линии фона дифрактограммы констатируется присутствие аморфного углерода и следов β-SiC (влияние на профиль в области углов  $2\theta = 24-27, 41-46^\circ$  и  $2\theta = 35,7^\circ$  соответственно).

Сравнение фазового состава синтезированной керамической части матрицы композита с расчетным составом без учета непрореагировавшего B<sub>4</sub>C и элементарного углерода (табл. 2) показывает хорошее соответствие между результатами. Это подтверждает правильность установленного маршрута взаимодействия реагентов в технологическом процессе изготовления УККМ.



По данным СЭМ и ЭДС структура УККМ представлена чередующимися слоями углеродной ткани толщиной  $\sim 0,4$  мм, разделенными относительно компактными слоями матрицы толщиной  $\sim 0,3$  мм (рис. 2а). Смола, отмеченная на рис. 2б, относится к технологии изготовления шлифов.

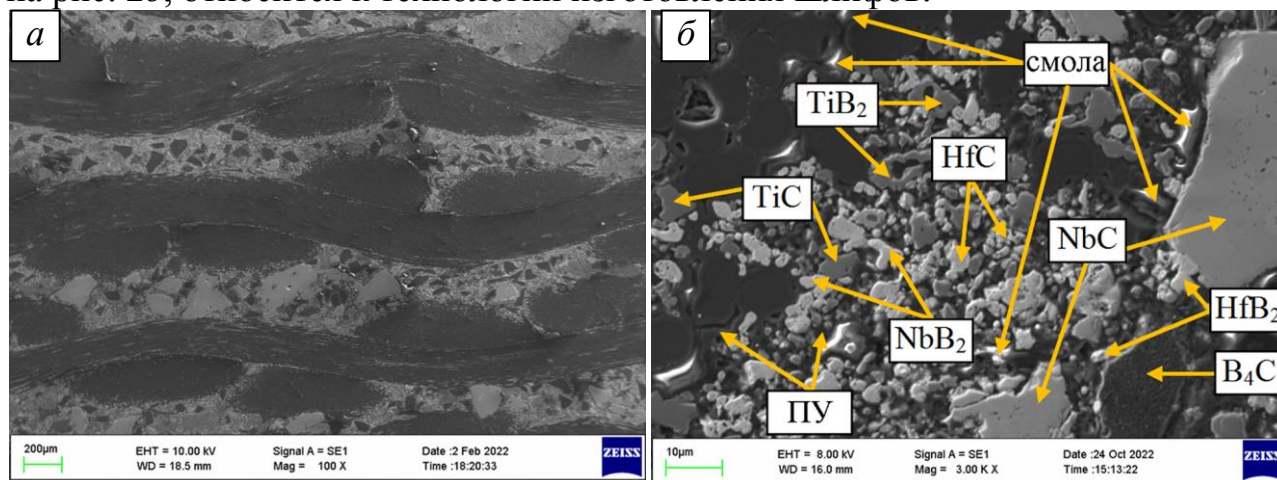
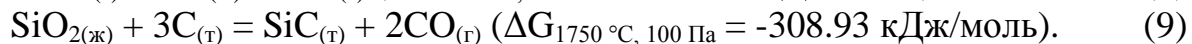
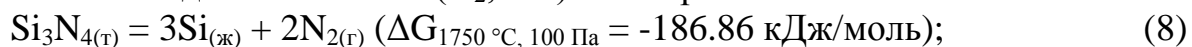


Рис. 2. Микроструктуры сечения УККМ (состав I, ТДМФСН): а –  $\times 100$ ; б –  $\times 3000$

Матрица главным образом представлена фрагментарно спеченными полимерными частицами синтезированных  $\text{HfC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$  и первичных  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  фаз (рис. 2б). Средние размеры частиц  $\text{HfC}$  и  $\text{HfB}_2$  составляют 2-4 мкм, частиц  $\text{NbC}$  варьируются от 10-12 до 55-60 мкм, а  $\text{NbB}_2$  – от 3-4 до 8-9 мкм. Морфология частиц  $\text{TiC}$  и  $\text{TiB}_2$  идентична исходным порошкам. Присутствие частиц  $\text{B}_4\text{C}$  указывает на неполную конверсию при синтезе *in situ*. Уменьшение их размеров в среднем с 63-80 до 30-40 мкм (местами – вплоть до 10-15 мкм) свидетельствует о значительной степени расхода. В целом все частицы относительно равномерно распределены по объему матрицы. Частицы  $\text{HfB}_2$  преимущественно сосредоточены в окрестности  $\text{B}_4\text{C}$  (рис. 2б). В пространстве между частицами и между отдельными монофиламентами волокон содержится ПУ. Следов структурной деградации и карбидизации волокон не обнаружено. Отдельных частиц  $\text{SiC}$  не выявлено. Однако данные элементного картирования структуры в характеристическом рентгеновском излучении  $\text{SiK}\alpha$  и  $\text{СК}\alpha$  указывают на присутствие следов  $\text{SiC}$  как в межфиламентном пространстве, так и в объеме матрицы.

В целом структура 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. 2б). Доля закрытых пор относительно мала, размер их варьируется от 1 до 10 мкм с превалированием в диапазоне 2-4 мкм. Значения открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей УККМ составили 18-22 %, 2,25-2,29 и 2,79-2,91 г/см<sup>3</sup>. Значения предела прочности и модуля упругости при изгибе составили 27,1-28,5 МПа и 7,6-8,0 ГПа, 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.

Установлено, что существенным недостатком применения ТДМФСН в качестве связующего в технологии производства УККМ является увеличение пористости структуры на 20-25 % на стадии ВТО в результате диссоциации  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (8) и карботермического восстановления  $\text{SiO}_2$  (9), сопровождающихся значительным выделением газов ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ) и испарением  $\text{Si}$ .



Проведены огневые испытания УККМ 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). Термодинамическую температуру в критической точке лицевой поверхности ступенчато изменяли в диапазоне  $T_w = 1400\text{-}2700^\circ\text{C}$ . Продолжительность каждого эксперимента составила  $\sim 290$  с. Средние скорости линейного уноса и потери массы – 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  $T_w \sim 2400^\circ\text{C}$ . Спектральная излучательная способность  $\epsilon_\lambda$  на длине волны 890 нм в начале увеличивалась от 0,3-0,4 до 0,7-0,73, что связано с ростом дефектности пленки из-за выделения газообразных продуктов окисления. Последующее снижение  $\epsilon_\lambda$  до 0,55-0,6 обусловлено повышением сплошности структуры пленки в результате частичного залечивания дефектов фазами, пребывающими в вязкотекучем состоянии. Константа скорости совместной гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода при  $T_w \sim 2400^\circ\text{C}$  составила  $K_w \approx 34$  м/с.

Основными фазами в составе пленки являются  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ ,  $\text{Ti}_{0,95}\text{Nb}_{0,95}\text{O}_4$  и  $\text{HfTiO}_4$  в моноклинной, тетрагональной и орторомбической сингониях соответственно (табл. 3). Также имеются малые доли m-HfO<sub>2</sub> и c-HfO<sub>2</sub> в моноклинной и кубической модификациях. Показано, что идентифицированные параметры решеток отличаются от эталонных, что свидетельствует об их допировании разнородными катионами в результате образования смешанных твердых растворов. Установлено возрастание полуширины рентгеновских рефлексов при увеличении угла дифракции, что характерно для структуры слоистого типа с повышающейся по глубине степенью гетерогенности.

Табл. 3. Фазовый состав (по данным РФА) наружной части лицевой поверхности УККМ (состав I, ТДМФСН) после огневого эксперимента в скоростном потоке воздушной плазмы

Фаза		$\text{Ti}_{0,95}\text{Nb}_{0,95}\text{O}_4$	$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$	$\text{HfTiO}_4$	m-HfO <sub>2</sub>	c-HfO <sub>2</sub>	NbC	NbB <sub>2</sub>
Доля, вес. %/мол. %		25,3/63,3	68,5/23,7	3,3/5,8	1,8/4,4	1,1/2,8	следы	
Параметры ячейки, Å	a	4,74	15,58	4,822	5,079	5,0768	-	-
	b	-	3,83	5,630	5,117	-	-	-
	c	3,044	20,65	5,082	5,348	-	-	-

Методами СЭМ и ЭДС установлено, что толщина пленки варьируется от 0,8-1,2 мм (в окрестности критической точки) до 0,3-0,7 мм (вдали от нее). Наружный слой I толщиной  $\sim 500$  мкм представлен матричной фазой  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $0,3 \leq x \leq 0,5$ ), прослойками  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,2$ ,  $y \sim 0,2$ ),



полиэдрическими частицами  $\text{NbB}_2$  размером от 3-5 до 8-10 мкм и их агломератами (рис. 3а,б). Слой содержит множество пор, каверн и следов от разорвавшихся газонаполненных пузырей.

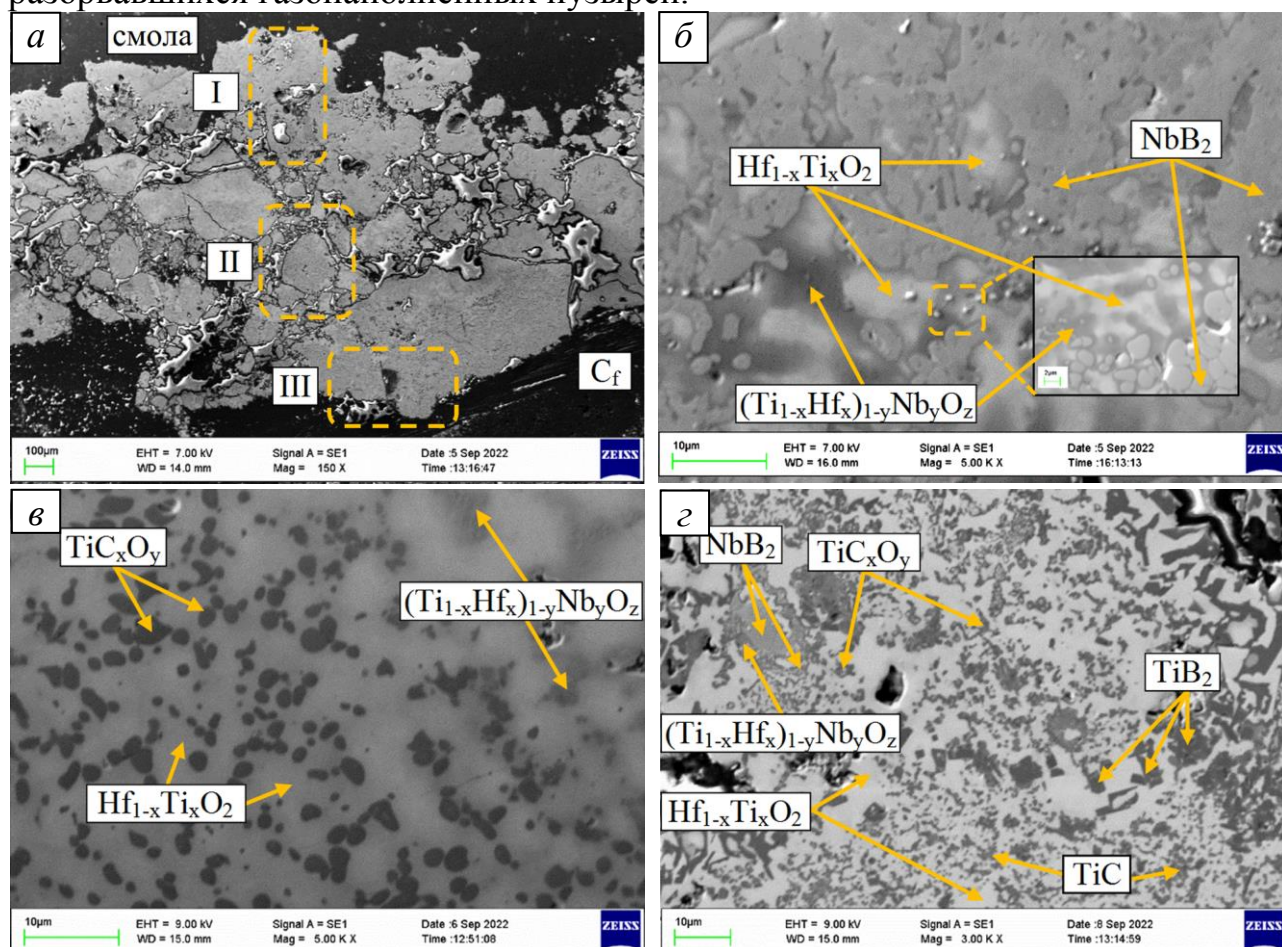


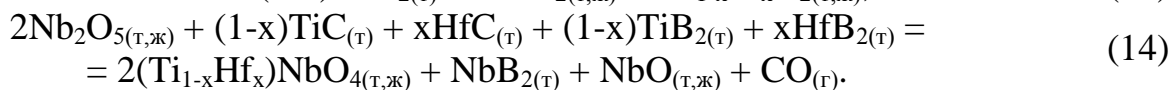
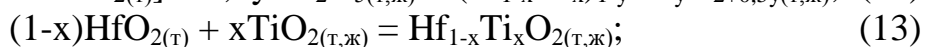
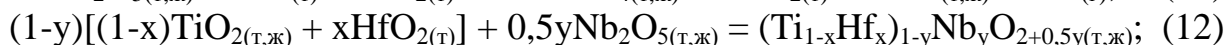
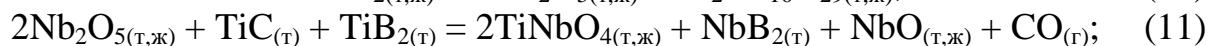
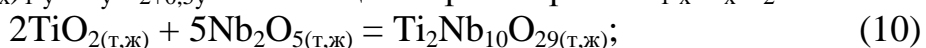
Рис. 3. Микроструктуры поперечного сечения оксидной пленки на УККМ (состав I, ТДМФСН) в окрестности эпицентра воздействия потока воздушной плазмы: а – общий вид,  $\times 150$ ; б, в – области I и II,  $\times 5000$ ; г – область III,  $\times 3000$

Толщина подслоя II составляет  $\sim 350$  мкм. Матричной фазой в нем, также как и в I, является раствор  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $0,3 \leq x \leq 0,7$ ) с отдельными 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  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  размером 1-3 мкм (рис. 3а,в). Их форма, близкая к сферической, свидетельствует о формировании через жидкую фазу.

Структура подслоя III толщиной  $\sim 300$  мкм в целом схожа с II. Однако степень его гетерогенности 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 частицами  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  округлой формы в нем содержатся дисперсные частицы  $\text{TiC}$  и  $\text{NbB}_2$  полиэдрической формы, а также  $\text{TiB}_2$  в виде кристаллов правильной огранки (рис. 3а,г). Ниже расположена неокисленная часть композита.

Показано, что образование сложных оксидов и смешанных растворов с широкой областью гомогенности происходит по реакциям (10)-(14). Рост рабочей температуры интенсифицирует испарение оксидов Nb, Ti и одновременно приводит к повышению механического уноса фаз, находящихся в вязко-текучем состоянии, скоростным потоком. В результате с течением

времени происходит обеднение наружной части пленки фазами  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ ,  $(Ti_{1-x}Hf_x)NbO_4$ ,  $(Ti_{1-x}Hf_x)_{1-y}Nb_yO_{2+0,5y}$  и обогащение раствором  $Hf_{1-x}Ti_xO_2$ .



Проведены огневые испытания УККМ в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа (внутренняя задача). Режим: 25 с – при 2050 °С и 15 с – при 2300 °С. Средняя скорость линейного уноса за все время испытания – 64,3 мкм/с. Снижение абляционной стойкости по сравнению с поведением в условиях внешней задачи обусловлено ростом механического воздействия потока на пленку из-за увеличения давления газов.

#### **Глава 4. Апробация подхода при создании жаростойких УККМ в системе $C_f/C-HfC-HfB_2-TiC-TiB_2-NbC-NbB_2-B_4C$ на основе ФФС**

Обоснована замена ТДМФСН на ФФС в качестве связующего в технологии производства УККМ с позиции снижения пористости структуры на стадии ВТО. Состав реакционной смеси для синтеза УВТК компонентов матрицы оставили тем же (табл. 2). Получена опытная партия плоских образцов УККМ (состав I, ФФС) в виде 3-ех плит  $300 \times 250 \times 3$  и 2-ух плит  $100 \times 100 \times 6$  мм. Установлено, что использование ФФС вместо ТДМФСН позволило в 4 раза снизить потерю массы заготовок при ВТО (с 25-26 до 6,3-6,5 вес. %). Средний привес образцов на стадии пироуплотнения составил 17-18 вес. %, что эквивалентно содержанию ПУ в структуре 14-15 вес. %.

Значения открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей УККМ (состав I, ФФС) составили 3-5 %, 2,90-2,96 и 3,02-3,06 г/см<sup>3</sup>. Предел прочности и модуль упругости при изгибе составили 82,0-87,6 МПа и 21,6-25,2 ГПа, а максимальный прогиб и предельные деформации – 0,738-0,948 мм и 1,19-1,53 %. Т.е. замена связующего привела к снижению открытой пористости в 4-5 раз (3-5 % против 18-22 %) и 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).

Проведены огневые испытания УККМ (состав I, ФФС) в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа (внутренняя задача). Режим: 20 с – при 2100 °С, 30 с – при 2300 °С и 50 с – при 2000 °С. Средняя скорость линейного уноса композита за все время эксперимента составила 52,4-56,6 мкм/с. Высокая скорость уноса обусловлена значительной долей продуктов окисления  $(TiNb_2O_7)$ ,  $(Ti_{1-x}Hf_x)_{1-y}Nb_yO_{2+0,5y}$ ,  $Ti_{1-y}Nb_yO_{2+0,5y}$ , где  $0,2 \leq x \leq 0,3$ ,  $0,4 \leq y \leq 0,5$ , пребывающих в условиях испытаний в вязко-текущем состоянии.

Скорректирован состав реакционной смеси (для УККМ состава II) в сторону увеличения доли Hf и снижения Nb, TiC, TiB<sub>2</sub> (табл. 4) в сравнении с составом I (табл. 2). Это приведет к росту доли HfC и HfB<sub>2</sub> в матрице УККМ, а,

значит, к увеличению доли тугоплавкого  $\text{HfO}_2$  ( $T_{\text{пл}} \sim 2800$  °С) и снижению концентрации относительно легкоплавких фаз  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $T_{\text{пл}} = 1500 \pm 10$  °С) и  $\text{TiO}_2$  ( $T_{\text{пл}} = 1840 \pm 10$  °С) в составе формирующейся оксидной пленки (рис. 1).

Табл. 4. Состав реакционной смеси (для УККМ состава II) и фазовый состав матрицы полученного УККМ (состав II, ФФС), вес. % / мол. %

Hf	Nb	$\text{B}_4\text{C}$	TiC	$\text{TiB}_2$	HfC	$\text{HfB}_2$	NbC	$\text{NbB}_2$
Исходная реакционная смесь								
78/55,9	5,4/7,4	11/25,5	2,8/6	2,8/5,2	-	-	-	-
Фазовый состав (по данным РФА) матрицы полученного УККМ								
-	-	-	1/0,8	7,9/18,7	42,6/36,8	42,6/35	2/3,1	3,9/5,6
Параметры ячейки, Å	<i>a</i>		-	3,0608	4,626	3,1414	4,4743	3,108
	<i>c</i>		-	3,193	-	3,4744	-	3,2873

Получена опытная партия плоских образцов УККМ (состав II, ФФС) в виде 4-х плит  $200 \times 100 \times 5,2$  мм. Средний привес образцов на стадии пироуплотнения составил 37-38 вес. %, что эквивалентно содержанию ПУ в структуре 27-28 вес. %. Методами РФА, СЭМ и ЭДС показано, что структура представлена чередующимися слоями углеродной ткани толщиной  $\sim 0,4$  мм, разделенными компактными слоями матрицы толщиной  $\sim 0,48$ - $0,64$  мм (рис. 4). Матрица является комбинированной и состоит из частично спеченной керамики в системе  $\text{HfC-HfB}_2\text{-TiC-TiB}_2\text{-NbC-NbB}_2\text{-B}_4\text{C}$  (табл. 4, рис. 4), ПУ и кокса ФФС. Средние значения открытой пористости, кажущейся и истинной плотностей составили 13,36 %, 2,04 и 2,36 г/см<sup>3</sup>. Средние значения предела прочности и модуля упругости при изгибе составили 66,9 МПа и 10 ГПа, а максимальный прогиб и предельные деформации – 0,604 мм и 0,94 %.

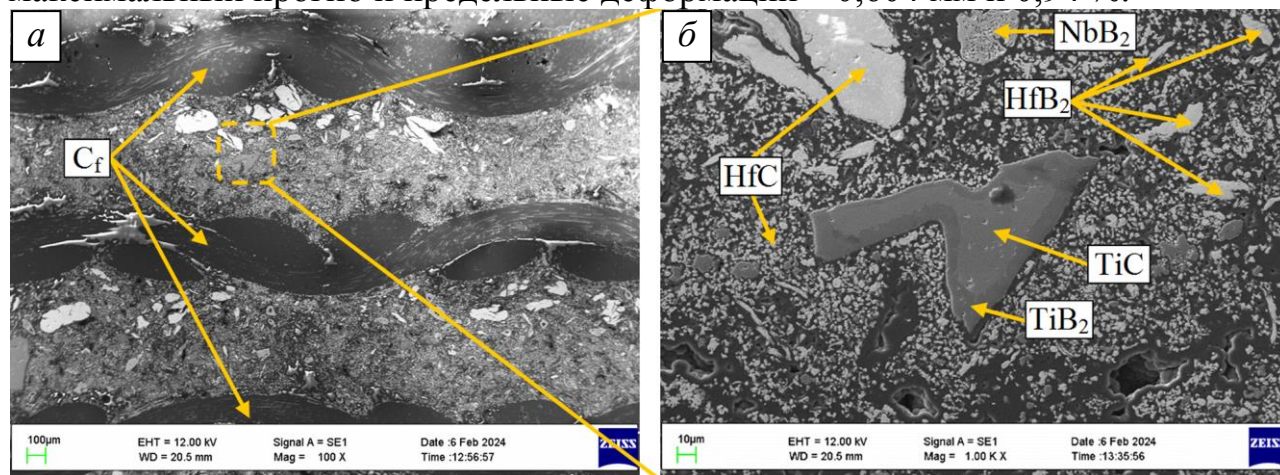


Рис. 4. Микроструктуры сечения УККМ (состав II, ФФС): а –  $\times 100$ ; б –  $\times 1000$

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 в критической точке лицевой поверхности  $T_w = 600$ - $2427$  °С с учетом  $\varepsilon_\lambda = 0,5$  (рис. 5) средние скорости линейного уноса и потери массы составили 3,13-3,29 мкм/с и 3,85-4,09 мг/с. При выдержке образцов в течение  $\sim 1200$  секунд в диапазоне  $T_w = 2527$ - $2827$  °С с учетом



$\varepsilon_\lambda = 0,5$  средние скорости линейного и массового уноса составили 2,45-2,61 мкм/с и 3,08-3,28 мг/с. Оценочная величина коэффициента теплопроводности УККМ с учетом образовавшейся пленки – 3,3-3,5 Вт/(м·К) при  $T_w \sim 2727^\circ\text{C}$ . Константа скорости совместной гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода при  $T_w \sim 2427$  и  $2727^\circ\text{C}$  составила  $K_w \approx 30$  и  $34$  м/с соответственно.

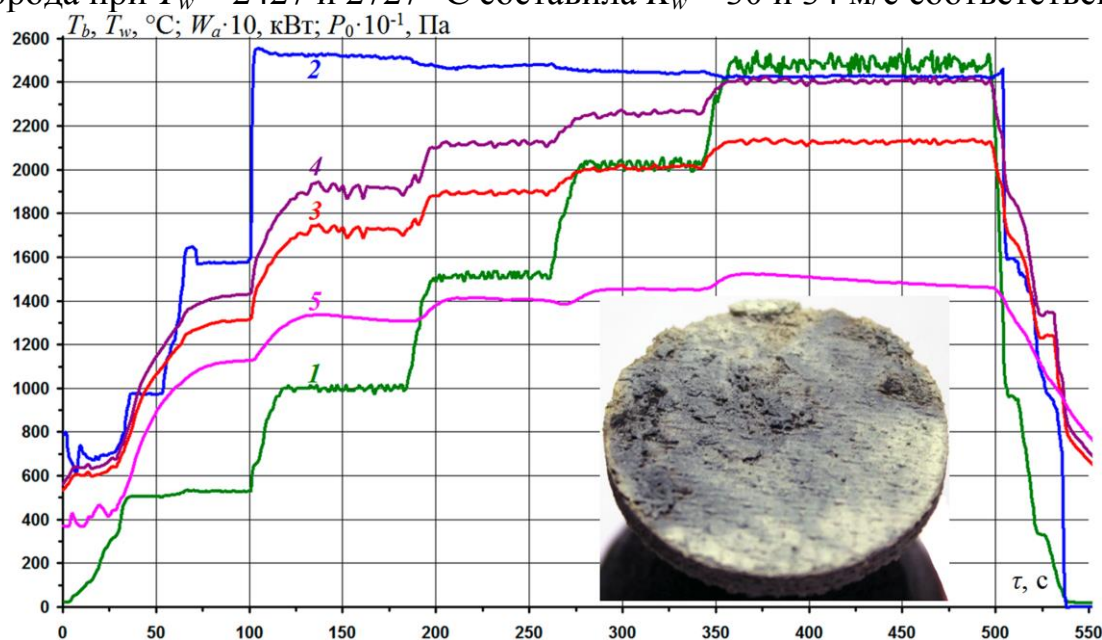


Рис. 5. Режим огневого испытания УККМ (состав II, ФФС) и его внешний вид после эксперимента. 1 – давление в форкамере подогревателя  $P_0$ ; 2 – мощность анодного питания генератора плазмотрона  $W_a$ ; 3, 5 – яркостная температура  $T_b$  в критической точке на лицевой и тыльной поверхностях; 4 – термодинамическая температура  $T_w$  в критической точке на лицевой поверхности

Проведены огневые испытания УККМ (состав II, ФФС) в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа (внутренняя задача). Режим: 30 с – при  $2050^\circ\text{C}$ , 30 с – при  $2300^\circ\text{C}$  и 240 с – при  $2000^\circ\text{C}$ . Средняя скорость линейного уноса композита за все время 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.

Методами РФА, СЭМ и ЭДС показано, что при окислении УККМ (состав II, ФФС) образуется многослойная гетерогенная пленка, представленная главным образом смешанными растворами  $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$  и  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{2+0,5y}$  с широкими областями гомогенности ( $0,7 \leq x \leq 0,9$ ,  $0,1 \leq y \leq 0,3$ ), комплексным оксидом  $(\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x})_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$  ( $0,7 \leq x \leq 0,9$ ), а также закапсулированными частицами боридов и карбидов. Отмечено, что окисление композита протекает преимущественно в диффузионном режиме благодаря снижению газопроницаемости пленки в результате перехода фаз с высокой долей  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$  в вязко-текучее состояние по мере увеличения рабочей температуры.

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

Апробирован способ формирования двухслойного жаростойкого покрытия  $19,9\text{ZrSi}_2\text{-}16,5\text{MoSi}_2\text{-}52,6\text{ZrB}_2\text{-}11\text{ZrC}$  /  $\text{SiC}$  (мол. %) на поверхности УККМ (состав II, ФФС) по технологии обжигового наплавления порошковой смеси  $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$  и  $\text{Si}$  при ВТО ( $1750^\circ\text{C}$ ,  $\sim 150\text{-}200$  Па, Ar). Проведены огневые испытания покрытия при нагреве в интервале  $T_w = 1400\text{-}2400^\circ\text{C}$  потоком воздушной плазмы при скорости  $4,7\text{-}4,8$  км/с и энтальпии торможения  $48\text{-}50$  МДж/кг. Показано, что корректировка состава покрытия в сравнении с ранее исследованным составом  $23,2\text{ZrSi}_2\text{-}16,8\text{MoSi}_2\text{-}46\text{ZrB}_2\text{-}14\text{ZrC}$  (мол. %) обеспечила снижение средних значений удельной потери массы и удельной скорости уноса массы на  $69,6$  и  $45,6$  % соответственно.

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

### 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  $\text{Hf-Nb-B}_4\text{C}$ ,  $\text{Hf-Nb-B}_4\text{C-C}$  и  $\text{Hf-Nb-B}_4\text{C-C-TiC-TiB}_2$  при  $1750^\circ\text{C}$  и давлении аргона  $100$  Па. Насыщение Hf и Nb бором и углеродом из  $\text{B}_4\text{C}$  в системе  $\text{Hf-Nb-B}_4\text{C}$  приводит к синтезу фаз  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{HfC}$  и  $\text{NbC}$  по механизму реакционной диффузии. Параллельно протекают процессы диффузионного борирования  $\text{HfC}$  и  $\text{NbC}$  из  $\text{B}_4\text{C}$ , обусловленные стремлением системы перейти в более термодинамически устойчивое состояние. Скорость диффузии бора из  $\text{B}_4\text{C}$  выше, чем углерода. При наличии в системах элементарного углерода первоначально образуются лишь карбиды  $\text{HfC}$  и  $\text{NbC}$ , а далее открывается возможность борирования их и  $\text{TiC}$  из  $\text{B}_4\text{C}$ . Скорость массопереноса элементарного углерода выше, чем бора и углерода из  $\text{B}_4\text{C}$ .

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  $\text{HfC-HfB}_2\text{-TiC-TiB}_2\text{-NbC-NbB}_2\text{-B}_4\text{C}$ , пироуглерода и фаз пиролизного остатка связующего –  $\text{SiC}$  (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/см<sup>3</sup>, а на ФФС –  $4$  %,  $2,93$  и  $3,04$  г/см<sup>3</sup>. 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  $\epsilon_\lambda$  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  $\epsilon_\lambda$  до 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.

5. Проведены огневые испытания УККМ (состав I) в потоке воздуха, набегающем со скоростью 300 м/с при абсолютном давлении 0,11 МПа (внутренняя задача). Режим для УККМ на основе ТДМФСН: 25 с – при 2050 °С и 15 с – при 2300 °С, а на основе ФФС: 20 с – при 2100 °С, 30 с – при 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/см<sup>3</sup>. 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  $T_w = 600-2427$  °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  $\sim 1200$  секунд при  $T_w = 2527-2827$  °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). Режим: 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 кислород-содержащих 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» посредством интеграции стадий получения наполненных углепластиковых заготовок, содержащих прекурсоры УВТК компонентов, в действующий процесс производства изделий из УУКМ.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ В РЕЦЕНЗИРУЕМЫХ ЖУРНАЛАХ ИЗ ПЕРЕЧНЯ ВАК И SCOPUS

**1.** Астапов А.Н., Погодин В.А., Сукманов И.В. Реакционное взаимодействие в системах Hf-Nb-B<sub>4</sub>C и Hf-Nb-B<sub>4</sub>C-C // *Электрометаллургия*. – 2024. – No. 11. – С. 30–40. DOI: 10.31044/1684-5781-2024-0-11-30-40. (Белый список, K3).

Astapov A.N., Pogodin V.A., Sukmanov I.V. Reactive interaction in Hf-Nb-B<sub>4</sub>C and Hf-Nb-B<sub>4</sub>C-C systems // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2024. – Vol. 2024, No. 6. – P. 1391–1399. DOI: 10.1134/S0036029524702501. (Scopus, Q4).

**2.** Astapov A.N., Pogodin V.A., Sukmanov I.V., Zhestkov B.E., Prokofiev M.V. Development of C<sub>f</sub>/C-UHTC composite and study of its resistance to oxidation and ablation in high-speed high-enthalpy air plasma flow // *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. – 2024. – Vol. 7, No. 3. – P. 362–377. DOI: 10.1016/j.ijlmm.2024.02.003. (Scopus, Q1).

**3.** Астапов А.Н., Жестков Б.Е., Погодин В.А., Сукманов И.В. Окислительная стойкость покрытия ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-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. (Белый список, K3).

Astapov A.N., Zhestkov B.E., Pogodin V.A., Sukmanov I.V. Oxidation resistance of the ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC coating on the C/C-SiC composite in high-speed high-enthalpy air plasma flow // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2023. – Vol. 2023, No. 12. – P. 1921–1930. DOI: 10.1134/S0036029523120066. (Scopus, Q4).

**4.** Астапов А.Н., Жестков Б.Е., Сукманов И.В., Терентьева В.С. Увеличение стойкости покрытия ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-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. (Белый список, K3).

Astapov A.N., Zhestkov B.E., Sukmanov I.V., Terentieva V.S. Improvement of the resistance of the ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-ZrC coating to oxidation and ablation in a high-speed high-enthalpy air plasma flow // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2024. – Vol. 2024, No. 3. – P. 727–733. DOI: 10.1134/S0036029524701180. (Scopus, Q4).