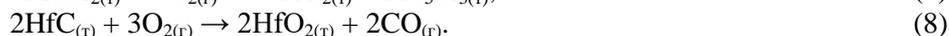
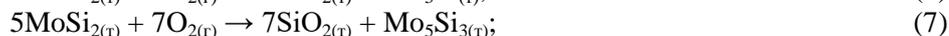
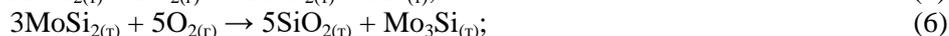
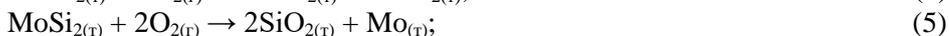
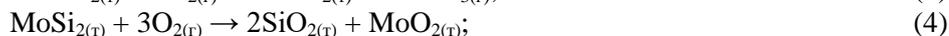
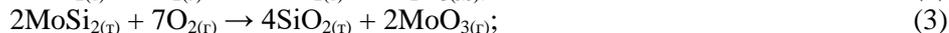
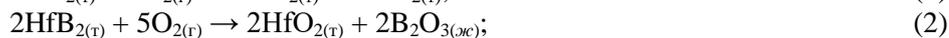


## МЕХАНИЗМ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ПОКРЫТИЯ $\text{HfSi}_2\text{--MoSi}_2\text{--HfB}_2\text{--HfC}$ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ

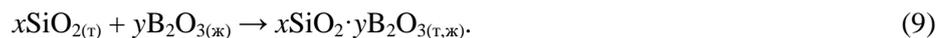
*А. Н. АСТАПОВ, А. И. МАТУЛЯК, А. Н. ТАРАСОВА, В. С. ТЕРЕНТЬЕВА*  
*Московский авиационный институт, Российская Федерация*

Исследуется окислительная стойкость покрытия в системе  $\text{HfSi}_2\text{--MoSi}_2\text{--HfB}_2\text{--HfC}$ , сформированного на подложке из C/C–SiC композита. Работа является эволюционным развитием исследований [1–4].

Процессы окисления компонентов покрытия на начальных этапах огневых испытаний описываются химическими реакциями (1)–(8):



и сопровождаются взаимодействием продуктов окисления по реакции



В пересчете на 1 моль исходных веществ наиболее термодинамически выгодно окисление  $\text{HfSi}_2$  по реакции (1), чем окисление  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{HfC}$  по реакциям (2)–(8). С кинетической точки зрения окисление  $\text{HfSi}_2$  в исследуемом покрытии происходит существенно быстрее, по сравнению с остальными фазами, о чем свидетельствуют результаты структурных исследований. Одна из возможных причин – появление жидкой фазы в результате инконгруэнтного плавления  $\text{HfSi}_2$  при температурах свыше  $1543 \pm 8$  °С. Как известно, жидкая фаза обеспечивает быстрый массоперенос реагентов, что ускоряет процесс окисления [4]. Другой причиной является селективное окисление более электроположительного гафния в  $\text{HfSi}_2$ , приводящее к образованию гетерогенной пленки, содержащей помимо аморфного  $\text{SiO}_2$  значительное количество кристаллического  $\text{HfO}_2$  с высокой анионной проводимостью. Проницаемость  $\text{HfO}_2$  по кислороду способствует относительно быстрому распространению окисления вглубь, особенно на начальной стадии, вплоть до момента формирования сплошного стекловидного барьерного слоя.

В процессе окисления покрытия образуется многослойная оксидная пленка, представленная поверхностным слоем кремнезема с отдельно расположенными в нем частицами  $\text{HfO}_2$  и подслоем на основе  $\text{HfO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . Часть образующейся двуокиси кремния  $\text{SiO}_2$  сохраняется в объеме оксидной пленки, другая часть переносится на поверхность, обеспечивая формирование сплошного стекловидного слоя. Основной движущей силой апвеллинга является объемное расширение, главным образом в результате окисления  $\text{HfSi}_2$  по реакции (1). Образование боросиликатного стекла согласно реакции (9) снижает вязкость расплава и облегчает его транспорт к поверхности в начальный момент испытаний.

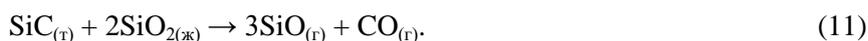
С течением времени происходит растворение атомов гафния в  $\text{SiO}_2$ , которое может протекать как по механизму внедрения, так и путем замещения атомов Si [4]. Образование более термодинамически устойчивой связи Hf–O относительно Si–O является причиной увеличения высокотемпературной стабильности модифицированного боросиликатного стекла и снижения упругости пара. По мере растворения гафния наблюдается ликвационная дифференциация расплава, обуславливающая образование микроградиентной структуры. Наряду с ростом температур ликвидус гетерогенные оксидные системы характеризуются повышенным поверхностным натяжением на границах раздела фаз, что в свою очередь приводит к снижению коэффициента диффузии кислорода через межфазные границы и замедлению окисления. Сферическая форма включений дисперсных фаз определяет минимальную площадь поверхности контакта с расплавом, а следовательно, минимальную поверхность массообмена.

Характерной особенностью окисления исследуемого покрытия является различная степень селективного окисления кремния в  $\text{MoSi}_2$  по толщине оксидной пленки: полное – с образованием металлического Mo или оксида  $\text{MoO}_2$  в наружной части подслоя на основе  $\text{HfO}_2$ ; частичное – с образованием вторичных фаз  $\text{Mo}_3\text{Si}$  и  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  в объеме оксидной пленки; без окисления – на границе подслоя на основе  $\text{HfO}_2$  и неокисленной части покрытия. В начале испытаний при наиболее интенсивном подводе кислорода, окисление  $\text{MoSi}_2$  протекает по реакции (3). Формирование и увеличение толщины защитной пленки приводит к градиентному снижению концентрации кислорода по мере удаления от поверхности, что влечет за собой уменьшение степени окисления Mo по реакциям (3)–(5) и снижение доли окисляемого Si в  $\text{MoSi}_2$  с образованием низших силицидов  $\text{Mo}_3\text{Si}$  и  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  по реакциям (6) и (7).

Формирование внешнего стекловидного слоя создает эффективный барьер для диффузии кислорода, что способствует пассивации процессов окисления. Увеличение рабочих температур свыше 1750–1800 °C приводит к испарению стеклофазы с поверхности оксидной пленки и образованию пористой структуры на основе  $\text{HfO}_2$  с низким коэффициентом теплопроводности (термобарьерный слой). В результате по толщине покрытия наблюдается градиент температуры, что способствует частичному сохранению стеклофазы во внутренних слоях из-за снижения упругости пара и приводит к торможению диффузии кислорода вглубь покрытия. Растворение гафния в силикатном стекле с образованием более термодинамически устойчивой связи Hf-O относительно Si-O и последующая ликвационная дифференциация расплава обуславливают увеличение термической стабильности и снижение упругости пара модифицированного стекла. Наличие расплава  $(\text{Si} + \text{Hf})_{(ж)}$ , образующегося в результате инконгруэнтного плавления  $\text{HfSi}_2$ , вместе с конгруэнтным растворением фазы  $\text{HfSi}$  облегчает диффузионный массоперенос и, по-видимому, способствуют модификации силикатного стекла гафнием.

Образование газообразных продуктов окисления возможно в соответствии с реакциями (3) и (8), однако, их доля невелика из-за снижения массопереноса кислорода через нарастающую пленку и малого содержания фазы  $\text{HfC}$  в структуре покрытия. Наличие фаз, находящихся при эксплуатации в расплавленном ( $\text{Si}$ ,  $\text{HfSi}_2$ ) или вязко-текучем ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ) состоянии, обеспечивает эффективное удаление газообразных продуктов и залечивание возникающих дефектов.

Основной причиной потери работоспособности покрытия является сквозное окисление матрицы  $\text{HfSi}_2$  и испарение стеклофазы, в результате чего на поверхности остается пористый спек на основе  $\text{HfO}_2$  с высокой анионной проводимостью. После полного исчерпания ресурса защитного действия покрытия начинается активное окисление матричной фазы SiC композита по реакции (10), а также в результате взаимодействия на границе раздела между SiC и  $\text{SiO}_2$  в соответствии с реакцией (11):



Это приводит к появлению, росту и разрыву газонаполненных пузырей в оксидной пленке, что влечет за собой потерю ее сплошности в результате «взламывания» изнутри. Окисление композита переходит из диффузионного режима в сублимационный (абляция). Увеличение температур способствует интенсификации отмеченных процессов.

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

#### Список литературы

- 1 Основные проблемы при создании систем тепловой защиты на базе структурно-неоднородных материалов и методы их решения / А. Н. Астапов [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2021. – Т. 59, № 2. – С. 248–279. – DOI : 10.31857/S0040364421020010.
- 2 Астапов, А. Н. Получение покрытий на основе  $\text{MoSi}_2$  методом реакционного синтеза // Электротехнология. – 2022. – № 8. – С. 20–32. – DOI : 10.31044/1684-5781-2022-0-8-20-32.
- 3 Получение покрытий на УККМ методом реакционного синтеза *in situ* из порошковых композиций  $\text{Mo-Si-HfB}_2$  и  $\text{Mo-HfSi}_2\text{-SiB}_4$  / А. И. Матуляк [и др.] // сб. тезисов докладов Всерос. конф. XXIV Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям : Санкт-Петербург, 05–09 июня 2023 г. – СПб. : ЛЕМА, 2023. – С. 36–38.
- 4 Окислительная стойкость покрытия  $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-ZrC}$  на C/C-SiC композите в скоростном высокоскоростном потоке воздушной плазмы / А. Н. Астапов [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2023. – Т. 29, № 1. – С. 98–114. – DOI : 10.33113/mkkm.ras.2023.29.01.07.