



## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЯ $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2-ZrC$ НА C/C-SiC КОМПОЗИТЕ В СКОРОСТНОМ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНОМ ПОТОКЕ ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЫ\*

Астапов А.Н.<sup>1</sup>, Жестков Б.Е.<sup>2</sup>, Погодин В.А.<sup>1</sup>, Сукманов И.В.<sup>1</sup>

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

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

### АННОТАЦИЯ

Исследована окислительная стойкость покрытия на подложке из C/C-SiC композита, сформированного методом обжигового наплавления слоев из порошковой смеси в системе  $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2-Si$ . Испытания окислительной стойкости проводили в условиях взаимодействия с высокоскоростным потоком воздушной плазмы вплоть до 2200°C. Работоспособность покрытия обеспечивается образованием и эволюцией в процессе эксплуатации гетерогенной оксидной пленки на основе боросиликатного стекла, модифицированного цирконием, которая является эффективным барьером для диффузии кислорода, что способствует пассивации процессов окисления. Увеличение рабочих температур свыше 1750-1800°C приводит к испарению стеклофазы с поверхности и образованию пористого термобарьерного слоя на основе  $ZrO_2$ , содержащего вторичные фазы  $Mo/MoO_2$ ,  $Mo_3Si$  и  $Mo_5Si_3$ . Градиент температуры, наблюдаемый по толщине покрытия, способствует частичному сохранению стеклофазы во внутренних слоях из-за снижения упругости пара, что приводит к замедлению диффузии кислорода вглубь материала. Определены температурно-временные пределы работоспособности, характеристики уноса массы, каталитической активности и излучательной способности покрытия, а также основные факторы, ограничивающие эффективность его защитного действия.

**Ключевые слова:** покрытие; спекание; окисление; оксидная пленка; массоперенос; воздушная плазма; каталитичность; излучательная способность; C/C-SiC композит

## OXIDATION RESISTANCE OF $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2-ZrC$ COATING ON C/C-SiC COMPOSITE IN A HIGH-SPEED HIGH-ENTHALPY FLOW OF AIR PLASMA

Astapov A.N.<sup>1</sup>, Zhestkov B.E.<sup>2</sup>, Pogodin V.A.<sup>1</sup>, Sukmanov I.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

<sup>2</sup>Central Aerohydrodynamic Institute, Zhukovsky, Russia

\* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №19-79-10258-П,  
<https://rscf.ru/project/22-79-41035/>.

## ABSTRACT

The oxidation resistance of a coating on a C/C-SiC composite substrate formed by the method of firing deposition of layers from a powder mixture in the  $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - $ZrB_2$ -Si system has been studied. Oxidation resistance tests were carried out under conditions of interaction with a high-speed air plasma flow up to 2200°C. The performance of the coating is ensured by the formation and evolution during operation of a heterogeneous oxide film based on borosilicate glass modified with zirconium, which is an effective barrier to oxygen diffusion, which contributes to the passivation of oxidation processes. An increase in operating temperatures above 1750-1800°C leads to evaporation of the glass phase from the surface and the formation of a porous thermal barrier layer based on  $ZrO_2$  containing secondary phases  $Mo/MoO_2$ ,  $Mo_3Si$  and  $Mo_5Si_3$ . The temperature gradient observed across the coating thickness contributes to the partial preservation of the glass phase in the inner layers due to a decrease in vapor pressure, which leads to a slowdown in the diffusion of oxygen deep into the material. The temperature-time limits of performance, the characteristics of mass loss, catalytic activity and emissivity of the coating, as well as the main factors limiting the effectiveness of its protective action, are determined.

**Keywords:** coating; sintering; oxidation; oxide film; mass transfer; air plasma; catalytic activity; emissivity; C/C-SiC composite

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углерод-углеродные и углерод-керамические композиты являются наиболее перспективными материалами для применения в системах тепловой защиты планеров и проточных трактов двигательных установок атмосферных скоростных летательных аппаратов и многоразовых аэрокосмических транспортных средств [1,2]. Нанесение жаростойких покрытий является эффективным методом повышения их антиокислительных свойств, устойчивости к эрозии и абляции.

Введение в состав покрытий относительно легкоплавкой неоксидной фазы, находящейся при температурах эксплуатации в жидком или вязко-текучем состоянии, ускоряет формирование защитной оксидной пленки, повышает способность к заживлению дефектов и облегчает возможность удаления газообразных продуктов, неизбежно образующихся в процессе окисления. Так, покрытия в системах  $SiC$ - $ZrB_2$ - $ZrSi_2$  [3],  $ZrSi_2$ - $ZrC$ - $SiC/SiC$  [4],  $ZrSi_2$ - $CrSi_2$ - $SiC/SiC$  [5],  $ZrSi_2$ - $SiC/SiC$  [6, 7],  $ZrSi_2/SiC$  [8],  $ZrSi_2$ - $MoSi_2/SiC$  [9],  $ZrSi_2$ - $Y_2O_3/SiC$  [10],  $SiC/Si$ - $ZrSi_2$ - $ZrB_2$ - $HfB_2/SiC$  [11] содержат в структуре основного слоя фазу  $ZrSi_2$  с относительно невысокой температурой плавления  $T_{пл} = 1620^\circ C$ , что позволяет отнести их к категории самозалечивающихся. Окисление этих покрытий исследовано в статических условиях при температурах 1100-1300°C [11], 1450°C [9] и 1500°C [3-7,10], при которых в основном слое не происходит образования жидкой фазы (за исключением плавления фазы  $CrSi_2$  или эвтектики  $ZrSi_2$ - $CrSi_2$  в покрытии  $ZrSi_2$ - $CrSi_2$ - $SiC/SiC$ ). Безусловно, научный интерес представляют результаты испытаний данных покрытий при температурах 1650-1700°C и выше, когда эффект самозалечивания будет реализовываться в полной мере. Повышенный интерес к покрытиям указанного класса определяется их потенциально высокими жаростойкостью и термостойкостью, которые определяются следующими факторами:

– преимущественным окислением фазы  $ZrSi_2$  с формированием гетерогенной оксидной пленки [9,12];

– образованием фаз  $ZrO_2$  и  $ZrSiO_4$ , приводящим к объемному расширению, способствующему апвеллингу стеклофазы и генерации в покрытиях сжимающих напряжений [3,12];

– образованием «закрепляющей» фазы  $ZrSiO_4$ , препятствующей распространению микротрещин [3,9].

Кроме того, благодаря высокой жаростойкости и низкому поглощению тепловых нейтронов [13,14] композиции на основе  $ZrSi_2$  перспективны для создания высокоэффективных защитных покрытий на поверхности оболочек ТВЭЛов, что имеет принципиальное значение для развития атомной энергетики.

Целью настоящего исследования является получение покрытия на C/C-SiC композите из порошковой композиции в системе  $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - $ZrB_2$ -Si методом обжигового наплавления и изучение его окислительной стойкости в условиях взаимодействия с высокоскоростным потоком воздушной плазмы вплоть до 2200°C. Работа продолжает ранее выполненное исследование [15], в котором гетерофазные порошковые композиции для формирования покрытий получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Здесь же при их приготовлении будет использоваться метод механического смешения индивидуальных соединений. Исследуемый фазовый состав порошковой смеси включает, мол. %: 45  $ZrSi_2$ , 23  $MoSi_2$ , 17  $ZrB_2$  и 15 Si. Выбор состава обусловлен, с одной стороны, высокой эффективностью защитного действия формируемого покрытия [15], а, с другой – значительной долей легкоплавких фаз ( $ZrSi_2$ , Si), которые должны обеспечить получение покрытия с высокой сплошностью структуры и самозалечивающимися свойствами.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходными компонентами являлись порошок дисилицида циркония  $ZrSi_2$  ТУ 6-09-03-15-75 дисперсностью 30-45 мкм, порошок дисилицида молибдена  $MoSi_2$  ТУ 6-09-03-395-74 дисперсностью 30-45 мкм, порошок диборида циркония  $ZrB_2$  ТУ 6-09-03-46-75 дисперсностью 8-10 мкм и порошок кремния Si электронного качества, полученный размолотом монокристаллов марки КЭФ-4.5, с размером частиц 45-63 мкм. Порошки смешивали и совместно измельчали до дисперсности ~8-10 мкм в среде изопропилового спирта в высокоэнергетической шаровой мельнице SamplePrep 8000 M-230 (Spex, США) в контейнере из карбида вольфрама WC объемом 55 мл. В качестве мелющих тел использовали шары из WC диаметром 11.2 мм. Для улучшения сыпучести, снижения количества связанной и адсорбированной влаги, а также загрязнений органической природы осуществляли прокалывание порошкового материала в протоке аргона в течение 5 ч при 350°C.

Покрытие формировали методом обжигового наплавления слоев из полученной порошковой композиции. В качестве подложки использовали образцы в виде дисков размером  $\varnothing 30 \times 8.5$  мм из углерод-керамического композиционного материала класса C/C-SiC на основе вязкой углеродной ткани и комбинированной матрицы из кокса фенольной смолы, пиролитического углерода и карбида кремния. Порошковую композицию смешивали с раствором коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате в соотношении 1:1.5. Полученную суспензию наносили на образцы кистью, а затем сушили на воздухе при температуре 80°C в течение 30 мин. Термическую обработку проводили

до температуры 1750°C в вакуумной печи СШВЭ-1.2.5/25 И2 (ООО «ОЗ ВНИИЭТО», Россия) при давлении аргона в камере 150-200 Па.

Газодинамические испытания образцов выполняли на аэродинамическом стенде ВАТ-104 (ФАУ «ЦАГИ», Россия), оснащенный индукционным плазмотроном, по методике, изложенной в [15-17]. В процессе испытаний моделировали процессы термохимического взаимодействия образцов со скоростным потоком воздушной плазмы для условий полета перспективных возвращаемых летательных аппаратов в атмосфере Земли на высоте 80-100 км. Параметры модельного потока воздушной плазмы находились в пределах: скорость 4.7-4.8 км/с; энтальпия торможения 48-50 МДж/кг; давление газа перед образцами – до 3.5 кПа; степень диссоциации воздуха 85-90%; степень ионизации около 1%. Образцы устанавливали на расстоянии 56 мм от среза сопла плазмотрона диаметром 53.7 мм. Генерируемая недорасширенная струя плазмы имела диаметр ~ 100 мм. Увеличение средней температуры поверхности образцов в процессе испытаний осуществляли путем ступенчатого повышения давления в форкамере подогревателя  $P_0$  при постоянной мощности питания анода  $W_a = 215 \pm 3$  кВт. Температуру на фронтальном торце образцов  $T_w$  в процессе испытаний измеряли пирометром VS-СТТ-285/Е/Р-2001 (ООО «Видеоскан», Россия) на длине волны 890 нм с учетом поправки на спектральную степень черноты покрытия в интервале  $0.4 \leq \varepsilon_\lambda \leq 0.7$ . Взвешивание образцов проводили на аналитических весах GR-202 (AND, Япония) с точностью  $10^{-4}$  г.

Спектральную излучательную способность покрытия  $\varepsilon_\lambda$  при комнатной температуре определяли через отражательную способность, измеряемую с помощью спектрофотометра SPECORD M40 (Carl Zeiss Iena, Германия). В качестве стандарта использовали сульфат бария  $BaSO_4$  с коэффициентом отражения равным 1.

Константу скорости гетерогенной рекомбинации атомов и ионов  $K_w$  на активных центрах поверхности покрытия определяли по разности плотности теплового потока к эталонному и исследуемому составам. С помощью параметрического численного моделирования обтекания и теплообмена образцов рассчитывали производную  $dK_w/dT_w$  [16]. Значение  $K_w$  для исследуемого покрытия определяли по известному значению  $K_{ws}$  для эталонного образца, величине  $dK_w/dT_w$  и разности температур  $\Delta T_w$  теплоизолированных исследуемого и эталонного образцов по формуле [16]

$$K_w = K_{ws} + (dK_w/dT_w) \cdot \Delta T_w. \quad (1)$$

В качестве эталона использовали образцы из C/C-SiC композита с покрытием в системе Si-TiSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> [18], для которого константа скорости гетерогенной рекомбинации была определена в работе [17].

Микроструктурные исследования выполняли с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) EVO-40 (Carl Zeiss, Германия) и Phenom XL (Phenom-World BV, Нидерланды), оснащенных рентгеновскими энергодисперсионными спектрометрами (ЭДС). Элементный состав определяли при ускоряющем напряжении 10-15 кВ и токе зонда 1 нА. Для изготовления металлографических шлифов использовали прецизионное оборудование фирмы Struers (Дания). На поверхность шлифов из образцов в окисленном состоянии дополнительно напыляли углеродные пленки толщиной 15-20 нм для обеспечения

стока электрического заряда. Напыление пленок осуществляли на вакуумном универсальном посту ВУП-4 (Россия). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) смесевой композиции порошков, покрытия до и после испытаний проводили с использованием монохроматического  $\text{CuK}\alpha$  излучения в интервале углов  $2\theta = 15-110^\circ$  на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, США). Съемку рентгенограмм выполняли с шагом  $0.02^\circ$ .

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

В Таблице 1 приведен фазовый состав исходной порошковой смеси и сформированного из нее покрытия на C/C-SiC композите (по данным РФА). Основными фазами в составе покрытия являются первичные фазы  $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{ZrB}_2$ . Кроме того, отмечается появление в покрытии вторичной фазы  $\text{ZrC}$  в количестве 14.3 мол.% и исчезновение элементарного кремния. Результаты РФА хорошо коррелируют с представленными ниже данными СЭМ и ЭДС.

Таблица 1.

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

Образец	Содержание фаз, мол. %				
	$\text{ZrSi}_2$ (Cmcm)	$\text{MoSi}_2$ (I4/mmm)	$\text{ZrB}_2$ (P6/mmm)	Si (Fd-3m)	ZrC (Fm-3m)
Порошковая смесь	45.3	22.7	16.9	15.1	-
Синтезированное покрытие	33.7	28.2	23.8	-	14.3

Типичная микроструктура покрытия приведена на рис.1а,б при различных увеличениях. Компактный слой представлен матрицей из  $\text{ZrSi}_2$  (связанные области темно-серого цвета), внутри которой равномерно распределены светло-серые зерна  $\text{ZrB}_2$  в виде вытянутых кристаллов правильной огранки и серые зерна  $\text{MoSi}_2$ . Отмечается увеличение линейных размеров зерен  $\text{MoSi}_2$  до 15-25 мкм по сравнению с их размером в порошке, что связано с процессами перекристаллизации, характерными для жидкофазного спекания порошков. Учитывая, что растворимость  $\text{MoSi}_2$  в фазе  $\text{ZrSi}_2$  составляет  $\sim 5$  мол.% [19], можно предположить, что при термической обработке нанесенных слоев при  $1750^\circ\text{C}$  происходит растворение мелких частиц  $\text{MoSi}_2$  в расплаве, формирующемся при плавлении  $\text{ZrSi}_2$  и их последующая кристаллизация на поверхности крупных частиц. В итоге более крупные зерна  $\text{MoSi}_2$  растут за счет мелких, принимая ограниченную форму, обеспечивающую снижение их поверхностной энергии. Кроме указанных соединений в структуре покрытия также присутствует значительное количество зерен  $\text{ZrC}$  субмикронного размера (рис.1б), которые формируются в результате химического взаимодействия  $\text{ZrSi}_2$  с углеродом, образующимся вследствие пиролиза органического связующего в процессе термической обработки, а также диффундирующим из подложки C/C-SiC. Для наглядности на рис.1в представлено схематическое изображение микроструктуры покрытия на композите с детализацией отмеченных фаз.

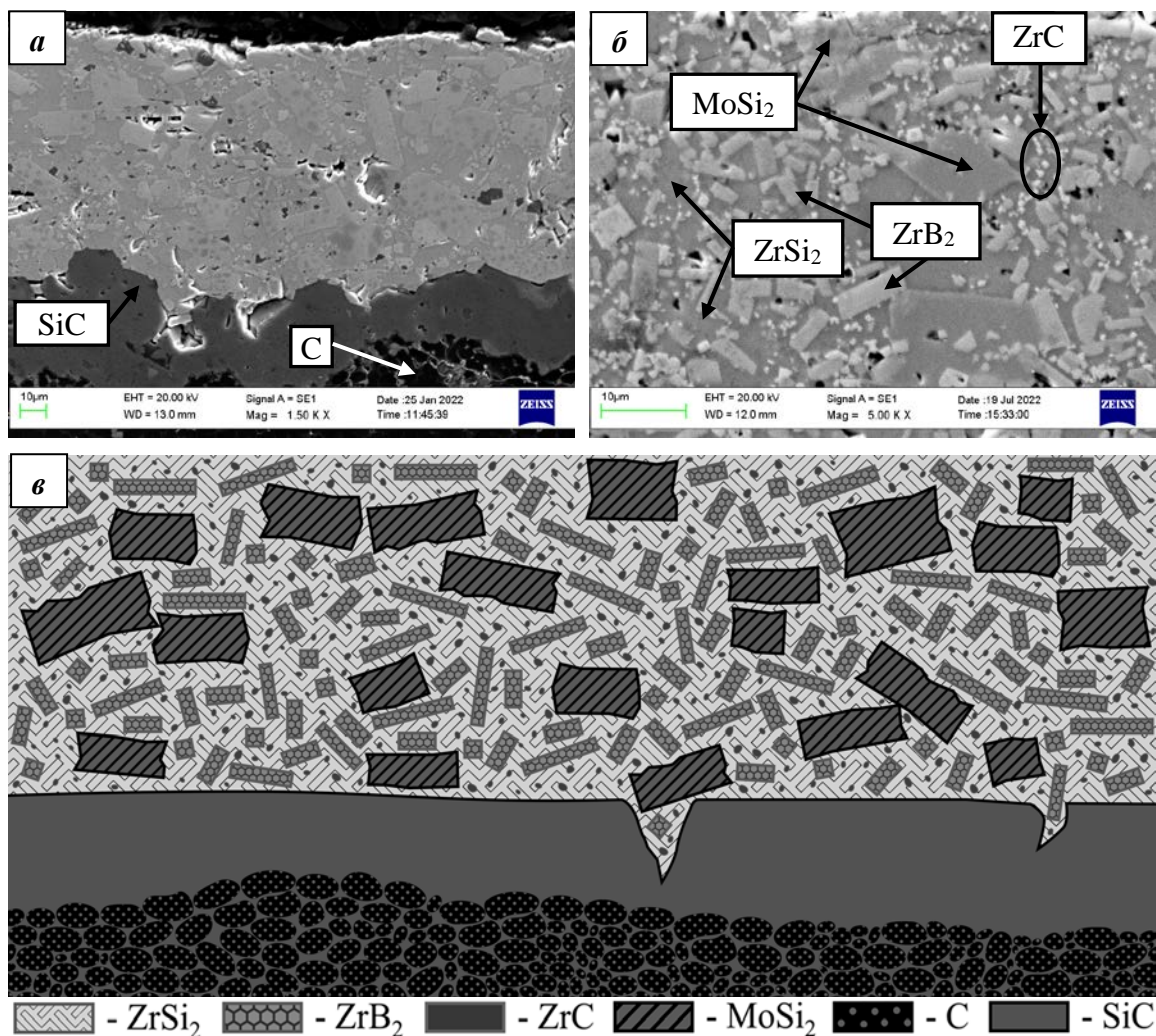
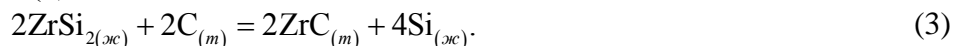


Рис.1. Микроструктура сформированного покрытия на C/C-SiC композите при увеличениях x1500 (а) и x5000 (б); структурная модель покрытия (в).

Реакционное взаимодействие в системе  $ZrSi_2-C$  описывается уравнением (2)

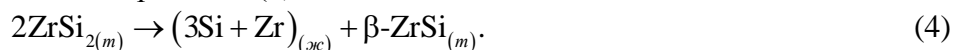


Химическое превращение (2) следует трактовать как материальный баланс процессов, протекающих в рассматриваемой реакционной системе. Для согласования с реакциями многостадийного процесса удвоим коэффициенты в уравнении (2)



Тогда схема химического взаимодействия включает следующие стадии:

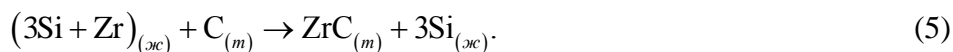
1. Инконгруэнтное плавление  $ZrSi_2$  при температурах свыше  $1620^\circ C$  по перитектической реакции (4)



2. Протекание двух взаимно обуславливающих процессов:

2.1. Химическое взаимодействие циркония из расплава  $(3Si + Zr)$

с углеродом



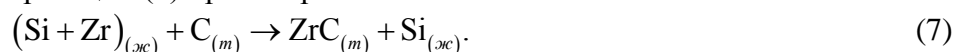
Сравнительный анализ значений относительных электроотрицательностей

по Л.К. Полингу для атомов углерода, кремния и циркония (2.55, 1.90 и 1.33, соответственно) показывает, что химическое сродство циркония к углероду значительно выше, чем у кремния, что и предопределяет протекание реакции (5).

2.2. Конгруэнтное растворение  $\beta$ -ZrSi в расплаве (3Si + Zr), вызванное его обогащением кремнием, высвобожденным по реакции (5)



Одновременно с растворением  $\beta$ -ZrSi будет происходить дальнейшее взаимодействие циркония из расплава (Si + Zr) с углеродом, которое при полном протекании реакции (6) правомерно записать



Реакции (5) и (7) суммарно приводят к образованию 2 молей ZrC и 4 молей Si, т.е. их результат эквивалентен уравнению материального баланса (3) и, соответственно, (2). Полное протекание реакций (5), (6) и (7) происходит при мольном соотношении фаз  $\text{ZrSi}_2 : \text{C} = 1 : 1$ .

В целом структура покрытия характеризуется наличием незначительного количества микронесплошностей и пустот (рис.1а,б), что является результатом неполного уплотнения вследствие снижения доли жидкой фазы из-за образования тугоплавкой фазы ZrC ( $T_{пл} = 3490^\circ\text{C}$ ) и частичной сублимации кремния в условиях давления разрежения. Толщина полученного покрытия находится в пределах 90-120 мкм (в зависимости от рельефа поверхности композита).

## 2.2. Результаты газодинамических испытаний покрытия.

Испытания проводили в условиях ступенчатого газодинамического нагрева потоком воздушной плазмы в диапазоне температур на фронтальной поверхности образцов  $T_w = 1300 - 2200^\circ\text{C}$ . Давление в форкамере подогревателя  $P_0$  изменяли от 10 до 25 кПа с шагом 5 кПа, а далее до 35 кПа с шагом 2.5 кПа. Время выдержки на каждой ступени испытаний  $\tau$  составляло 120 с, за исключением ступени при  $P_0 = 32.5$  кПа, для которой  $\tau = 180$  с. Объем выборки в этих экспериментах составил четыре образца. В целом установлена хорошая воспроизводимость опытных данных, свидетельствующая об идентичности физико-химических процессов, происходящих в исследуемом покрытии при его взаимодействии с воздушной плазмой, и о малой величине случайных ошибок.

Типичные результаты огневых экспериментов представлены на рис.2 в виде оценочных интервалов температур на фронтальном торце образца  $T_w$  (кривые 1 и 2) и профиля давления в форкамере подогревателя  $P_0$  (кривая 3). Здесь же приведена фотография с изображением фронтальной поверхности покрытия после испытаний. Средние значения удельных потерь масс и скорости потери масс образцами за время огневого эксперимента составили  $4.8 \text{ мг/см}^2$  и  $14.9 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  соответственно. Установлено изменение спектральной излучательной способности покрытия  $\epsilon_\lambda$  от  $0.68 \pm 0.02$  в исходном состоянии до  $0.42 \pm 0.02$  после огневых испытаний в интервале длин волн  $\lambda = 600 - 900 \text{ нм}$  при комнатной температуре. Снижение степени черноты покрытия в процессе испытаний связано с образованием поверхностной оксидной пленки на основе  $\text{ZrO}_2$  белого цвета. Изменение степени черноты покрытия в процессе огневых экспериментов определило необходимость рассмотрения интервала температур в критической



точке фронтальной поверхности образцов. С высокой степенью вероятности можно ожидать, что истинная температура  $T_w$  в начале испытаний, когда  $\varepsilon_\lambda = 0.68 \pm 0.02$ , будет близка к нижней границе, а после интенсификации процесса испарения боросиликатного стекла с поверхности при  $\sim 1750-1800^\circ\text{C}$ , когда  $\varepsilon_\lambda$  снижается до  $0.42 \pm 0.02$ ,  $T_w$  будет определяться верхней границей (рис.2).

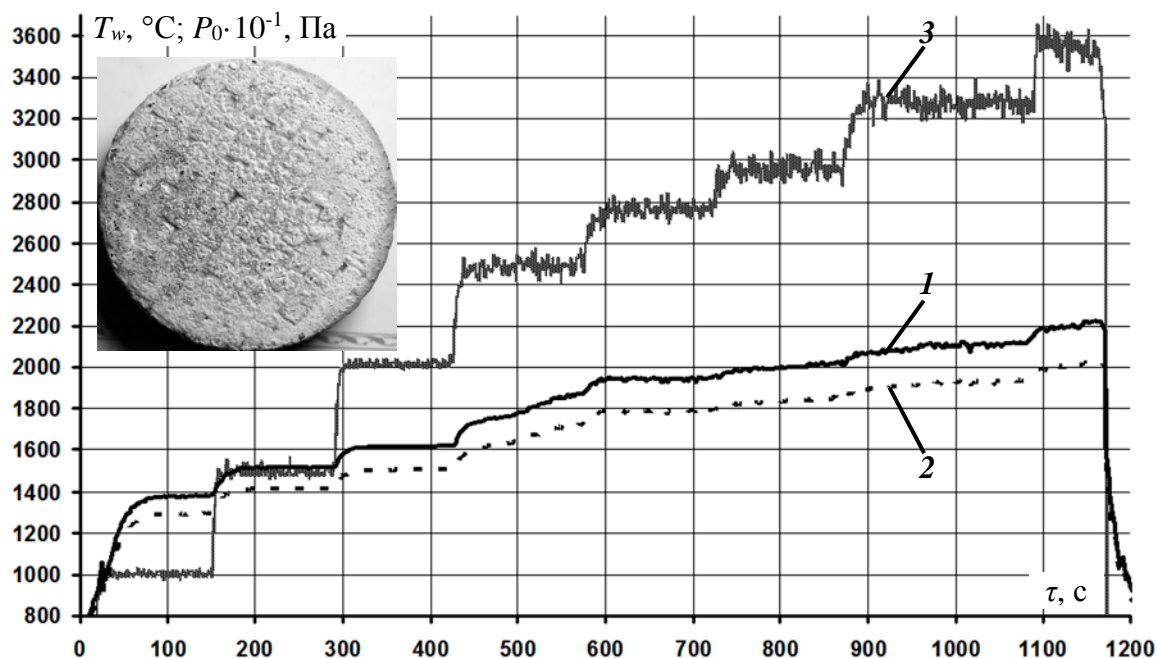


Рис.2. Результаты газодинамических испытаний образца C/C-SiC с покрытием в системе  $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-ZrC}$  и внешний вид фронтальной стороны образца после испытаний: 1, 2 – оценочный интервал температур в критической точке фронтальной поверхности  $T_w$ , ограниченный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

Обработка экспериментальных данных огневых испытаний совместно с результатами параметрического численного моделирования позволили получить дополнительную информацию о каталитической активности покрытия по отношению к реакциям гетерогенной рекомбинации атомов и ионов воздушной плазмы ( $\text{O}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ). Полученные значения константы скорости гетерогенной рекомбинации  $K_w$  находятся в пределах  $2 \pm 1$ ,  $5 \pm 2$ ,  $9 \pm 3$  и  $16 \pm 4$  м/с при  $T_w = 1300-1450$ ,  $1500-1750$ ,  $1750-1950$  и  $2100-2200^\circ\text{C}$  соответственно. Следует отметить, что при испытаниях перспективных жаростойких покрытий в системе  $\text{HfB}_2\text{-SiC-HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  в аналогичных условиях [20], значение  $K_w$  изменялось скачком с 2 до 23 м/с при переходе через температуру  $T_w \sim 1730^\circ\text{C}$  в результате резкой интенсификации процессов испарения боросиликатной стеклофазы из-за образования легколетучих субокислов  $\text{SiO}$  и  $\text{VO}_x$ , упругость паров которых возрастает с повышением температуры и с понижением внешнего давления. Это приводило к возрастанию теплового потока в 3-5 раз и, следовательно, к дополнительному увеличению температуры  $T_w$  на  $600-1000^\circ\text{C}$ . Для исследуемого покрытия подобного эффекта



не наблюдалось, значения  $K_w$  монотонно возрастали с увеличением температуры  $T_w$ , что позволяет отнести данное покрытие к средне каталитичным.

Типичные результаты структурных исследований образцов после газодинамических испытаний представлены на рис.3а,б. Схематичное изображение микроструктуры формирующейся оксидной пленки с детализацией первичных и вторичных фаз приведено на рис.3в.

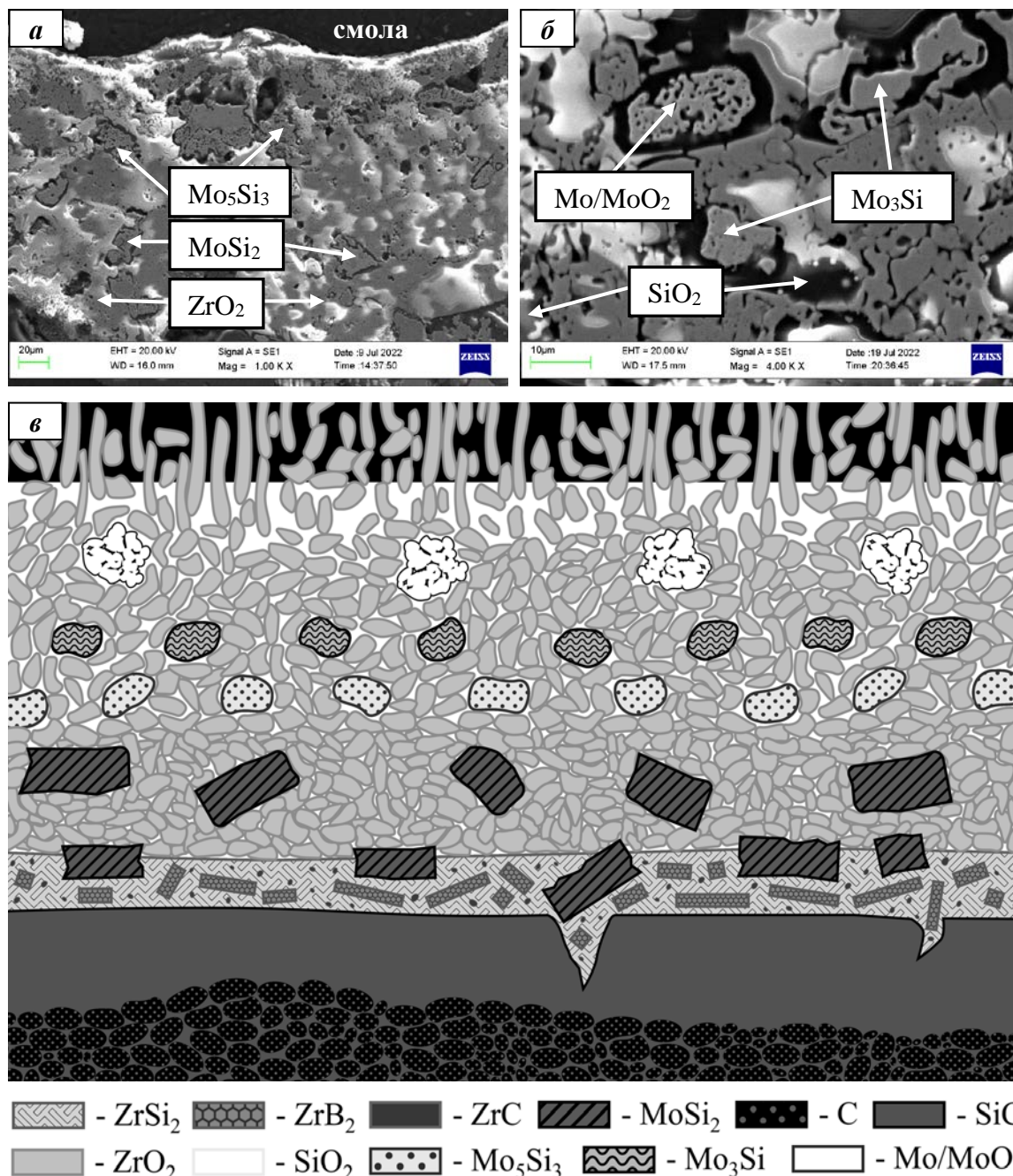


Рис.3. Микроструктура оксидного слоя на поверхности покрытия в системе  $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - $ZrB_2$ - $ZrC$  при увеличениях  $\times 1000$  (а) и  $\times 4000$  (б); схематическое изображение эволюции структуры покрытия (в) после огневого эксперимента.

В процессе огневого эксперимента на поверхности покрытия формируется

относительно плотная оксидная пленка на основе  $ZrO_2$  толщиной 80-120 мкм. В наружной части пленки наблюдается значительное количество пор и разветвленных каналов, образующихся в результате испарения боросиликатного стекла. Ниже расположен подслоя из спеченных частиц  $ZrO_2$  с единичными прослойками  $SiO_2$ , при этом плотность данного подслоя увеличивается по мере продвижения вглубь.

Выявлена различная степень окисления частиц  $MoSi_2$  по толщине оксидной пленки. В поверхностном слое присутствуют включения металлического  $Mo$  или оксида  $MoO_2$ , в объеме оксидной 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  $Mo_5Si_3$ . Ниже находится неокисленный слой покрытия толщиной до 10-15 мкм, что говорит о практически полном исчерпании его защитных свойств при выбранном режиме огневых испытаний.

В стеклофазе обнаружены высокодисперсные сферические выделения  $ZrO_2$  размером 50-70 нм (рис.4). Интересно отметить, что эти наноразмерные выделения располагаются в объеме оксидной пленки на некотором расстоянии от зерен  $ZrO_2$  и отсутствуют в поверхностном слое. Такое расположение частиц связано с различными скоростями охлаждения данных областей после завершения испытаний. Охлаждение поверхностных слоев происходит максимально быстро, что приводит к «замораживанию» стеклофазы, насыщенной цирконием, в гомогенном состоянии. Это подтверждается результатами ЭДС. В составе наружного слоя наряду с  $Si$  и  $O$  присутствует  $Zr$  в количестве до 5.6 ат.%. В объеме оксидной пленки, в областях между крупными частицами  $ZrO_2$ , играющими роль теплоизоляторов, скорость охлаждения ниже, следовательно, стеклофаза дольше находится в жидком состоянии, что способствует выкристаллизовыванию нанодисперсных выделений  $ZrO_2$ .

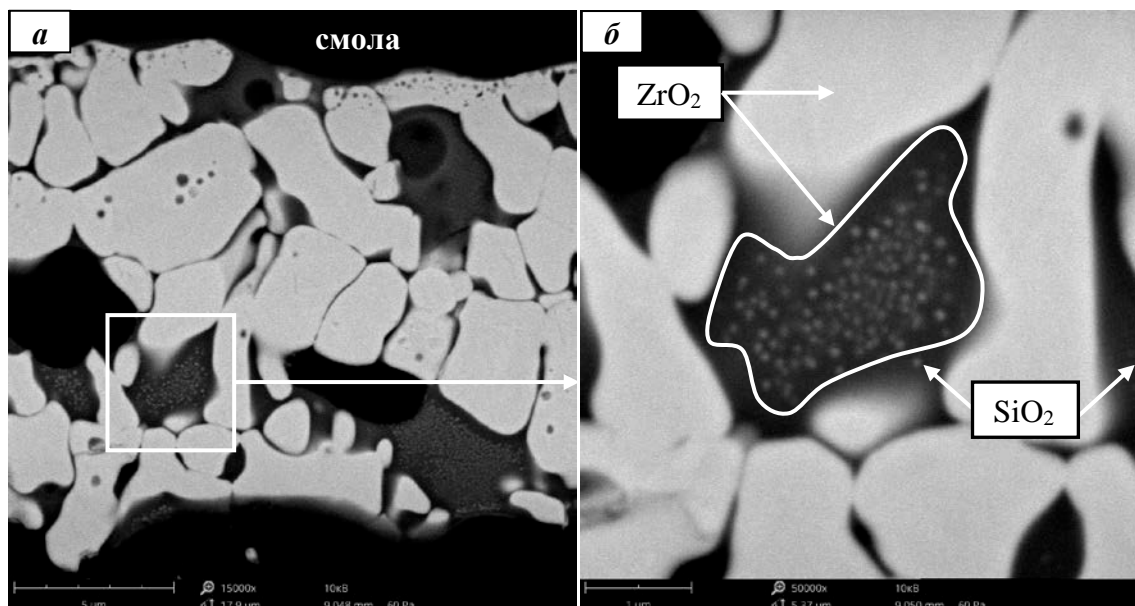


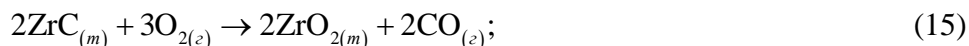
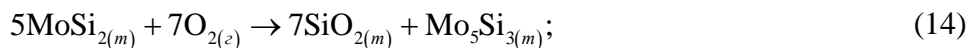
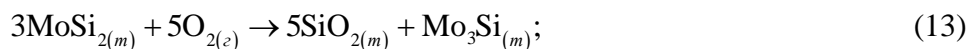
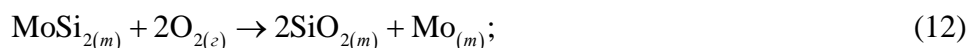
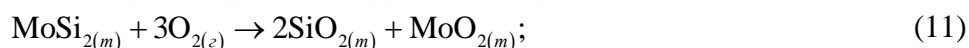
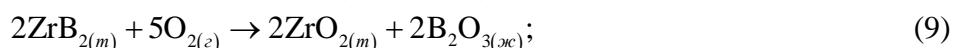
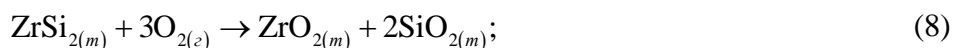
Рис.4. Высокодисперсные выделения  $ZrO_2$  в стеклофазе оксидной пленки, сформированной на поверхности покрытия в процессе огневого эксперимента, при увеличении  $\times 15000$  (а) и  $\times 50000$  (б).

Для проведения РФА оксидную пленку стачивали алмазным надфилем

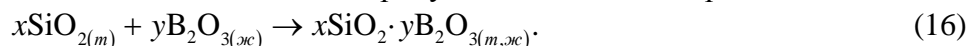
с фронтальной поверхности образцов, а затем равномерно размещали тонким слоем на неотражающем монокристалле кварца. Качественно результаты РФА хорошо согласуются с результатами структурных исследований. Основной кристаллической фазой в составе оксидной пленки является *m*-ZrO<sub>2</sub> в моноклинной сингонии, наряду с которой присутствуют вторичные фазы Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Mo<sub>3</sub>Si и твердый раствор Mo<sub>0.875</sub>Zr<sub>0.125</sub> на основе металлического молибдена. Наличие первичных фаз ZrSi<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> и MoSi<sub>2</sub> свидетельствует о неполном окислении покрытия в процессе огневого эксперимента.

### 2.3. Механизм защитного действия покрытия.

Комплексный анализ полученных результатов позволяет заключить, что работоспособность исследуемого покрытия в условиях взаимодействия с высокоскоростным потоком воздушной плазмы обеспечивается его структурно-фазовым состоянием, образованием и эволюцией в процессе эксплуатации гетерогенной оксидной пленки. Процессы окисления компонентов покрытия на начальных этапах огневых испытаний описываются химическими реакциями (8)-(15)



и сопровождаются взаимодействием продуктов окисления по реакции



В пересчете на 1 моль исходных веществ наиболее термодинамически выгодно окисление ZrSi<sub>2</sub> по реакции (8), чем окисление ZrB<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub> и ZrC по реакциям (9)-(15) [15]. С кинетической точки зрения окисление ZrSi<sub>2</sub> в исследуемом покрытии происходит существенно быстрее, по сравнению с остальными фазами, о чем свидетельствует результаты структурных исследований. Одна из возможных причин – появление жидкой фазы в результате инконгруэнтного плавления ZrSi<sub>2</sub> при температурах свыше 1620°C. Как известно, жидкая фаза обеспечивает быстрый массоперенос реагентов, что ускоряет процесс окисления [12,15]. Другой причиной является селективное окисление более электроположительного циркония в ZrSi<sub>2</sub>, приводящее к образованию гетерогенной пленки, содержащей помимо аморфного SiO<sub>2</sub> значительное количество кристаллического ZrO<sub>2</sub> с высокой анионной проводимостью. Проницаемость ZrO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub> и подслоем на основе ZrO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>. 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  $\text{ZrSi}_2$  по реакции (8). Исходя из предположения, что продукты окисления имеют теоретическую плотность, 1 единица объема  $\text{ZrSi}_2$  дает 0.67 единицы объема  $\text{ZrO}_2$  и 1.5 единицы объема  $\text{SiO}_2$ , т.е. увеличение объема продуктов окисления более чем в 2 раза. Образование боросиликатного стекла согласно реакции (16) снижает вязкость расплава и облегчает его транспорт к поверхности в начальный момент испытаний.

С течением времени происходит растворение атомов циркония в  $\text{SiO}_2$ , которое может протекать как по механизму внедрения, так и путем замещения атомов Si [21]. Образование более термодинамически устойчивой связи Zr-O относительно Si-O является причиной увеличения высокотемпературной стабильности модифицированного боросиликатного стекла и снижения упругости пара. По мере растворения циркония наблюдается ликвационная дифференциация расплава, обуславливающая образование микроградиентной структуры. Обнаруженные высокодисперсные включения  $\text{ZrO}_2$  в  $\text{SiO}_2$  (рис.4) подтверждают эффект жидкофазного расслаивания в системе  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  в рассматриваемых условиях. 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.

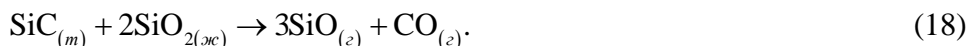
Характерной особенностью окисления исследуемого покрытия является различная степень селективного окисления кремния в  $\text{MoSi}_2$  по толщине оксидной пленки: полное – с образованием металлического Mo или оксида  $\text{MoO}_2$  в наружной части подслоя на основе  $\text{ZrO}_2$ ; частичное – с образованием 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  $\text{ZrO}_2$  и неокисленной части покрытия. В начале испытаний при наиболее интенсивном подводе кислорода, окисление  $\text{MoSi}_2$  протекает по реакции (10). 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 (10)-(12) 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 (13) и (14).

Формирование внешнего стекловидного слоя создает эффективный барьер для диффузии кислорода, что способствует пассивации процессов окисления. Увеличение рабочих температур  $T_w$  свыше 1750-1800°C приводит к испарению стеклофазы с поверхности оксидной пленки и образованию пористой структуры на основе  $\text{ZrO}_2$  с низким коэффициентом теплопроводности (термобарьерный слой). В результате по толщине покрытия наблюдается градиент температуры, что способствует частичному сохранению стеклофазы во внутренних слоях из-за снижения упругости пара и приводит к торможению диффузии кислорода вглубь покрытия. Растворение циркония в силикатном стекле с образованием более термодинамически устойчивой связи Zr-O относительно Si-O и последующая ликвационная дифференциация расплава обуславливают

увеличение термической стабильности и снижение упругости пара модифицированного стекла. Наличие расплава  $(3\text{Si} + \text{Zr})_{(ж)}$ , образующегося в результате инконгруэнтного плавления  $\text{ZrSi}_2$  по реакции (4), вместе с конгруэнтным растворением фазы  $\beta\text{-ZrSi}$  в соответствии с (6) облегчают диффузионный массоперенос и, по-видимому, способствуют модификации силикатного стекла цирконием.

Образование газообразных продуктов окисления возможно в соответствии с реакциями (10) и (15), однако, их доля не велика из-за снижения массопереноса кислорода через нарастающую пленку и малого содержания фазы  $\text{ZrC}$  в структуре покрытия. Наличие фаз, находящихся при эксплуатации в расплавленном ( $\text{Si}$ ,  $\text{ZrSi}_2$ ) или вязко-текучем ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ) состоянии, обеспечивает эффективное удаление газообразных продуктов и залечивание возникающих дефектов.

Основной причиной потери работоспособности покрытия является сквозное окисление матрицы  $\text{ZrSi}_2$  и испарение стеклофазы, в результате чего на поверхности остается пористый спек на основе  $\text{ZrO}_2$  с высокой анионной проводимостью. После полного исчерпания ресурса защитного действия покрытия начинается активное окисление матричной фазы  $\text{SiC}$  композита по реакции (17), а также в результате взаимодействия на границе раздела между  $\text{SiC}$  и  $\text{SiO}_2$  в соответствии с реакцией (18)



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.

Важно отметить, что химические реакции (8)-(15) и (17) записаны с участием молекулярного кислорода, который обладает существенно меньшей реакционной способностью, чем атомарный кислород. Наличие в потоке воздушной плазмы преобладающего количества атомарного кислорода приводит к ускорению окислительных процессов и к увеличению диффузионной проницаемости окислителя сквозь нарастающий оксидный слой.

## ВЫВОДЫ

1. Сформировано жаростойкое покрытие на  $\text{C/C-SiC}$  композите методом обжигового наплавления гетерофазной порошковой смеси в системе  $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-Si}$  при температуре  $1750^\circ\text{C}$  и давлении разрежения аргона 150-200 Па. Структура покрытия представлена первичными фазами  $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  и вторичной фазой  $\text{ZrC}$ . Предложен механизм реакционного взаимодействия в системе  $\text{ZrSi}_2\text{-C}$ .

2. Проведены огневые испытания покрытия в условиях аэрогазодинамического обтекания и неравновесного нагрева в интервале температур  $T_w = 1300\text{--}2200^\circ\text{C}$  потоком воздушной плазмы при скорости 4.7-4.8 км/с и энтальпии торможения 48-50 МДж/кг. Определены температурно-временные пределы работоспособности, характеристики уноса массы, каталитической активности и излучательной способности покрытия на исследованном режиме эксплуатации.

3. Установлены закономерности окисления покрытия в условиях огневого эксперимента. Механизм окисления включает формирование гетерогенной оксидной пленки, представленной матрицей на основе боросиликатного стекла, модифицированного цирконием, и частицами  $ZrO_2$ , образующими в объеме оксидной пленки тугоплавкий каркас, густота которого увеличивается по глубине. Выявлена различная степень селективного окисления кремния в частицах  $MoSi_2$  по толщине оксидной пленки, приводящая к образованию вторичных фаз  $Mo/MoO_2$ ,  $Mo_3Si$  и  $Mo_5Si_3$ .

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

### ЛИТЕРАТУРА

1. 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. of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol.38. – No.1. – Pp.1-28.
2. Астапов А.Н., Жаворонок С.И., Курбатов А.С., Рабинский Л.Н., Тушавина О.В. *Основные проблемы при создании систем тепловой защиты на базе структурно-неоднородных материалов и методы их решения* // Теплофизика высоких температур. – 2021. – Т.59. – No.2. – С.248-279.
3. Zhou L., Fu Q.G., Huo C.X., Wang Y., Tong M. *A novel oxidation protective  $SiC-ZrB_2-ZrSi_2$  coating with mosaic structure for carbon/carbon composites* // Ceramics International. – 2018. – Vol.44. – No.12. – Pp.14781-14788.
4. Hu M.H., Li K.Z., Li H.J., Wang B., Ma H.L. *Double layer  $ZrSi_2-ZrC-SiC/SiC$  oxidation protective coating for carbon/carbon composites* // Surface Engineering. – 2015. – Vol.31. – No.5. – Pp.335-341.
5. Hu M., Li K., Wang J. *Effect of Cr content on the microstructure and thermal properties of  $ZrSi_2-CrSi_2-SiC$  multiphase coating for the SiC coated C/C composites* // Ceramics International. – 2016. – Vol.42. – No.16. – Pp.19357-19364.
6. Zheng Z.J., Zhou P., Zhao H.S., Li Z.Q., Liu X.X., Zhang K.H., Liu B.  *$ZrSi_2-SiC/SiC$  anti-oxidant coatings prepared on graphite spheres by two-step pack cementation process* // Key Engineering Materials. – 2017. – Vol.727. – Pp.953-958.
7. Zheng Z., Zhao H., Li Z., Liu X., Wu B., Liu B. *Research on microstructure and oxidation resistant property of  $ZrSi_2-SiC/SiC$  coating on HTR graphite spheres* // Ceramics International. – 2018. – Vol.44. – No.5. – Pp.4795-4800.
8. Liu F., Li H., Gu S., Yao X., Fu Q. *Spraying power influence on microstructure and bonding strength of  $ZrSi_2$  coating for SiC coated carbon/carbon composites* // Ceramics International. – 2018. – Vol.44. – No.6. – Pp.6619-6625.
9. Wang L., Fu Q., Zhao F., Zhao Z. *Constructing self-healing  $ZrSi_2-MoSi_2$  coating for C/C composites with enhanced oxidation protective ability* // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol.347. – Pp.257-269.

10. Liu F., Li H.J., Gu S.G., Yao X., Fu Q.G. *Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the oxidation properties of ZrSi<sub>2</sub>/SiC coating prepared by SAPS on the carbon-carbon composites* // *Ceramics International*. – 2018. – Vol.44. – No.13. – Pp.15065-15071.
11. Yang X., Quan H., Wang K. *SiC/Si-ZrSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>/SiC coating for oxidation protection of C/C composites prepared by three-step method* // *J. of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol.836. – 155532.
12. Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Prokofiev M.V., Lifanov I.P., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Vershinnikov V.I. *Kinetics and mechanism of high-temperature oxidation of the heterophase ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> ceramics* // *Ceramics International*. – 2019. – Vol.45. – No.5. – Pp.6392-6404.
13. Rosenkranz R., Frommeyer G. *Microstructures and properties of the refractory compounds TiSi<sub>2</sub> and ZrSi<sub>2</sub>* // *Zeitschrift fuer Metallkunde / Materials Research and Advanced Techniques*. – 1992. – Vol.83. – No.9. – Pp.685-689.
14. Kim J.J., Kim H.G., Ryu H.J. *High-temperature oxidation behaviors of ZrSi<sub>2</sub> and its coating on the surface of Zircaloy-4 tube by laser 3D printing* // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2020. – Vol.52. – No.9. – Pp.2054-2063.
15. Astapov A.N., Zhestkov B.E., Pogozhev Yu.S., Zinovyeva M.V., Potanin A.Yu., Levashov E.A. *The oxidation resistance of the heterophase ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> powders – derived coatings* // *Corrosion Science*. – 2021. – Vol.189. – 109587.
16. Егоров И.В., Жестков Б.Е., Шведченко В.В. *Определение каталитической активности материалов при высоких температурах в гиперзвуковой трубе ВАТ-104* // *Ученые записки ЦАГИ*. – 2014. – Т.XLV. – No.1. – С.3-13.
17. 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.
18. Терентьева В.С., Астапов А.Н. *Концептуальная модель защиты обожаропрочных материалов в гиперзвуковых потоках окислительного газа* // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2017. – No.3. – С.51-64.
19. Kublii V., Bondar A. *Molybdenum – Silicon – Zirconium* // *Landolt-Börnstein. Group IV: Physical Chemistry*. – 2010. – Vol.11E3. – Pp.428-434.
20. Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенков Д.В., Сорокин О.Ю., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л. *Исследование окислительной стойкости высокотемпературного покрытия на SiC-материале под воздействием высокоскоростного потока* // *Теплофизика высоких температур*. – 2017. – Т.55. – No.6. – С.704-711.
21. Cheng C., Li H., Fu Q., Guo L., Sun J., Yin X. *Effect of Zr doping on the high-temperature stability of SiO<sub>2</sub> glass* // *Computational Materials Science*. – 2018. – Vol.147. – Pp.81-86.

## REFERENCES

1. 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*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, Vol.38, No.1, Pp.1-28.
2. Astapov A.N., Zhavoronok S.I., Kurbatov A.S., Rabinskiy L.N., Tushavina O.V. *Main problems in the creation of thermal-protection systems based on structurally heterogeneous materials and the methods of their solution: A Review*. *High Temperature*, 2021, Vol.59, No.2-6, Pp.346-372.



3. Zhou L., Fu Q.G., Huo C.X., Wang Y., Tong M. *A novel oxidation protective SiC-ZrB<sub>2</sub>-ZrSi<sub>2</sub> coating with mosaic structure for carbon/carbon composites*. Ceramics International, 2018, Vol.44, No.12, Pp.14781-14788.
4. Hu M.H., Li K.Z., Li H.J., Wang B., Ma H.L. *Double layer ZrSi<sub>2</sub>-ZrC-SiC/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites*. Surface Engineering, 2015, Vol.31, No.5, Pp.335-341.
5. Hu M., Li K., Wang J. *Effect of Cr content on the microstructure and thermal properties of ZrSi<sub>2</sub>-CrSi<sub>2</sub>-SiC multiphase coating for the SiC coated C/C composites*. Ceramics International, 2016, Vol.42, No.16, Pp.19357-19364.
6. Zheng Z.J., Zhou P., Zhao H.S., Li Z.Q., Liu X.X., Zhang K.H., Liu B. *ZrSi<sub>2</sub>-SiC/SiC anti-oxidant coatings prepared on graphite spheres by two-step pack cementation process*. Key Engineering Materials, 2017, Vol.727, Pp.953-958.
7. Zheng Z., Zhao H., Li Z., Liu X., Wu B., Liu B. *Research on microstructure and oxidation resistant property of ZrSi<sub>2</sub>-SiC/SiC coating on HTR graphite spheres*. Ceramics International, 2018, Vol.44, No.5, Pp.4795-4800.
8. Liu F., Li H., Gu S., Yao X., Fu Q. *Spraying power influence on microstructure and bonding strength of ZrSi<sub>2</sub> coating for SiC coated carbon/carbon composites* // Ceramics International, 2018, Vol.44, No.6, Pp.6619-6625.
9. Wang L., Fu Q., Zhao F., Zhao Z. *Constructing self-healing ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> coating for C/C composites with enhanced oxidation protective ability*. Surface and Coatings Technology, 2018, Vol.347, Pp.257-269.
10. Liu F., Li H.J., Gu S.G., Yao X., Fu Q.G. *Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the oxidation properties of ZrSi<sub>2</sub>/SiC coating prepared by SAPS on the carbon-carbon composites*. Ceramics International, 2018, Vol.44, No.13, Pp.15065-15071.
11. Yang X., Quan H., Wang K. *SiC/Si-ZrSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>/SiC coating for oxidation protection of C/C composites prepared by three-step method*. Journal of Alloys and Compounds, 2020, Vol.836, 155532.
12. Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Prokofiev M.V., Lifanov I.P., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Vershinnikov V.I. *Kinetics and mechanism of high-temperature oxidation of the heterophase ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> ceramics*. Ceramics International, 2019, Vol.45, No.5, Pp.6392-6404.
13. Rosenkranz R., Frommeyer G. *Microstructures and properties of the refractory compounds TiSi<sub>2</sub> and ZrSi<sub>2</sub>*. Zeitschrift fuer Metallkunde / Materials Research and Advanced Techniques, 1992, Vol.83, No.9, Pp.685-689.
14. Kim J.J., Kim H.G., Ryu H.J. *High-temperature oxidation behaviors of ZrSi<sub>2</sub> and its coating on the surface of Zircaloy-4 tube by laser 3D printing*. Nuclear Engineering and Technology, 2020, Vol.52, No.9, Pp.2054-2063.
15. Astapov A.N., Zhestkov B.E., Pogozhev Yu.S., Zinovyeva M.V., Potanin A.Yu., Levashov E.A. *The oxidation resistance of the heterophase ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> powders – derived coatings*. Corrosion Science, 2021, Vol.189, 109587.
16. Egorov I.V., Zhestkov B.E., Shvedchenko V.V. *Opredelenie kataliticheskoy aktivnosti materialov pri vysokikh temperaturakh v giperzvukovoj trube VAT-104 [Determination of the catalytic activity of materials at high temperatures in a VAT-104 hypersonic tube]*. Uchenye zapiski TSAGI, 2014, Vol. XLV, No.1, Pp.3-13.
17. Zhestkov B.E., Shtapov V.V. *Issledovanie sostoyaniya materialov v giperzvukovom potoke plazmy [Methodology of studying materials in hypersonic plasma flow]*. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2016, Vol.82, No.12, Pp.58-65.

18. Terentieva V.S., Astapov A.N. *Conceptual protection model for especially heat-proof materials in hypersonic oxidizing gas flows*. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2018, Vol.59, No.6, Pp.709-718.
19. Kublii V., Bondar A. *Molybdenum – Silicon – Zirconium*. Landolt-Börnstein. Group IV: Physical Chemistry, 2010, Vol.11E3, Pp.428-434.
20. Kablov E.N., Zhestkov B.E., Grashchenkov D.V., Sorokin O.Yu., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L. *Investigation of the oxidative resistance of high-temperature coating on a SiC material under exposure to high-enthalpy flow*. High Temperature, 2017, Vol.55, Pp.873-879.
21. Cheng C., Li H., Fu Q., Guo L., Sun J., Yin X. *Effect of Zr doping on the high-temperature stability of SiO<sub>2</sub> glass*. Computational Materials Science, 2018, Vol.147, Pp.81-86.

Поступила в редакцию 27 февраля 2023 года.

---

#### Сведения об авторах

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

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

Погодин Вениамин Александрович – ст. преп., Кафедра «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», м.н.с. НИО-9 ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва, Россия; e-mail: [pogodin@yandex.ru](mailto:pogodin@yandex.ru)

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