

УДК 621.793 + 629.7

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-51-64

Концептуальная модель защиты особо жаропрочных материалов в гиперзвуковых потоках окислительного газа

© 2017 г. В.С. Терентьева, А.Н. Астапов

Московский авиационный институт (МАИ) (национальный исследовательский университет)

Статья поступила в редакцию 01.06.16 г., доработана 09.03.17 г., подписана в печать 22.03.17 г.

Статья является продолжением цикла публикаций авторов по тематике «Многофункциональные защитные покрытия для особонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем». Предложена концептуальная физико-химическая модель работы жаростойкого защитного покрытия в высокоскоростном высокоэнтальпийном окислительном потоке газа, учитывающая и нивелирующая основные источники разрушения поверхности газовым потоком. Модель успешно реализована при создании целого ряда сплавов системы $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-B-Y}$, предназначенных для формирования из них тонкослойных покрытий любым из методов наложенного нанесения, обеспечивающих воспроизведение в покрытии структуры, фазового состава и морфологических особенностей наносимого материала. В ходе нанесения покрытий обеспечивается формирование микрокомпозиционного слоя, представляющего собой каркас из тугоплавких силицидных фаз, ячейки которого заполнены легкоплавкой (относительно температуры плавления каркасообразующих фаз) эвтектической структурной составляющей. При высокотемпературном взаимодействии с кислородсодержащими средами происходит трансформация этого слоя (синергетический эффект) в многослойную систему с рядом функциональных слоев (антикаталитическим, переизлучающим, антиэрозионным, жаростойким, барьерно-компенсационным) микро- и субмикронных толщин. Защитная способность обеспечивается образованием самовосстанавливающейся оксидной стеклообразной пленки на основе легированного кремнезема. Эффект самозалечивания заключается в быстром заполнении случайных дефектов вязкопластичной эвтектической составляющей и ускоренным, по сравнению с известными покрытиями, формированием защитной пленки. Высокая стойкость к эрозионному уносу обеспечивается наличием разветвленного дендритно-ячеистого тугоплавкого каркаса. Созданные в рамках предлагаемой концепции покрытия МАИ Д5 и МАИ Д5У успешно апробированы в высокоскоростных высокоэнтальпийных кислородсодержащих газовых потоках на образцах и элементах конструкций из особо жаропрочных материалов различных классов (ниобиевые сплавы, углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы, углеграфитовые материалы). Защитная способность покрытий толщиной 80–100 мкм в потоках с числом Маха 5–7, энтальпией 30–40 МДж/кг составляет не менее 600 с при $T_w = 1800^\circ\text{C}$, 200 с при 1900°C и 60 с при 2000°C , в том числе на конструктивных элементах с острыми кромками.

Ключевые слова: жаропрочный материал, жаростойкость, высокотемпературная газовая коррозия, защитное покрытие, эрозия, скоростной поток, гиперзвук, газодинамические испытания.

Терентьева В.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения МАИ (125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4). E-mail: k903ter@mai.ru.

Астапов А.Н. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: Lexxa1985@inbox.ru.

Для цитирования: Терентьева В.С., Астапов А.Н. Концептуальная модель защиты особо жаропрочных материалов в гиперзвуковых потоках окислительного газа // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 3. С. 51–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-51-64.

Terentieva V.S., Astapov A.N.

Conceptual protection model for strongly heat-resistant materials in hypersonic oxidizing jet flows

The article is a continuation of authors' publications in the field of multi-function protective coatings for strongly heat loaded structural elements of hypersonic systems. The paper suggests a new physical and chemical model of heat-proof coating operation in a high-enthalpy oxidizing gas jet flow. The model considers and eliminates the main causes of surface destruction by the gas flow. The concept is efficiently used to produce a number of $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-B-Y}$ system alloys intended for thin-layer coating formation using any layer deposition method capable of reconstituting the structure, phase composition and morphology of the deposited material. Deposition involves forming a microcomposite layer constructed from the refractory silicide framework with cells filled with a fusible (as compared with the framework phase) eutectic component. This layer transforms into a multilayer system during the high-temperature interaction with oxidizing media (synergetic effect). This multilayer structure contains anti-catalytic, reradiative, anti-erosion, heat-proof, barrier compensating function layers of micron and sub-micron thicknesses. Protection is ensured by a self-healing oxide glassy film formed based on alloyed silica. The self-healing effect consists in the rapid filling of incidental defects by the viscous plastic eutectics and faster (as compared with the known coatings) protection film forming. The branched dendrite cellular refractory framework ensures high resistance to erosion mass loss. The MAI D5 and MAI D5U protective coatings created as part of the presented concept were tested successfully in high-enthalpy oxygen-containing gas flows. The various specimens made of strongly heat-resistant materials were used to deposit the coating such as niobium alloys, carbon-carbon and carbon-

ceramic composites as well as graphitized carbon materials. The 80–100 μm thick coatings subjected to jet flows with $M = 5\div 7$ and enthalpy 30–40 MJ/kg have shown the protection capacity above 600 s ($T_w = 1800^\circ\text{C}$), 200 s ($T_w = 1900^\circ\text{C}$), and 60 s ($T_w = 2000^\circ\text{C}$) for structural components with sharp edges as well.

Keywords: high-temperature material, heat resistance, high-temperature gas corrosion, protective coating, erosion, jet flow, hyper-sonics, gas dynamics tests.

Terentieva V.S. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of material sciences, Moscow Aviation Institute (National Research University) (125993, Russia, Moscow, Volokolamskoe shosse, 4). E-mail: k903ter@mai.ru.

Astapov A.N. – Cand. Sci. (Eng.), Associate professor, Department of material sciences, Moscow Aviation Institute (National Research University). E-mail: Lexxa1985@inbox.ru.

Citation: Terentieva V.S., Astapov A.N. Kontseptual'naya model' zashchity osobo zharoprochnykh materialov v giperzvukovykh potokakh okislitel'nogo gaza. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 3. С. 51–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-51-64.

Введение

Первая статья [1] из цикла публикаций по тематике «Многофункциональные защитные покрытия для особотеплонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем» была посвящена обзору наиболее значимых программ и разработок в области гиперзвуковых технологий. Результаты собственных теоретических и экспериментальных исследований и практических наработок в этом направлении позволили авторам рекомендовать для изготовления горячих элементов неохлаждаемых конструкций сплавы на основе тугоплавких металлов (Nb, Mo, W), углерод-углеродные (УУКМ) и углерод-керамические (УККМ) композиционные материалы. Широкое использование этих материалов до сих пор существенно сдерживается их крайне низкой либо недостаточной жаростойкостью в кислородсодержащих средах. Показано, что создание надежной защиты от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии может существенно расширить температурно-временные интервалы их применения, а в большинстве случаев является единственно возможным способом реализации их жаропрочных характеристик и функциональных свойств.

Во второй статье [2] цикла проанализированы современные отечественные подходы к созданию одно- и многослойных высокотемпературных покрытий различных классов применительно к защите жаропрочных углеродсодержащих материалов, как наиболее перспективных для рассматриваемой области техники. Показано, что большинство исследований ведутся в направлениях совершенствования известных покрытий путем модификации их рецептурного состава и разработки новых способов формирования, в основе которых лежит использование многочисленных вариаций технологических приемов, обеспечивающих получение более качественных диффузи-

онных или диффузионно-наслоенных защитных слоев. Это накладывает существенные ограничения на процедуру конструирования многокомпонентных гетерофазных покрытий, сводя ее преимущественно к модели слоистых материалов типа «сэндвича». Кроме того, практически не учитывается роль структурного фактора в обеспечении работоспособности и эффективности защитного действия покрытий в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками кислородсодержащих газов.

Особое место в обзоре [2] отведено микрокомпозиционным покрытиям синергетического типа, разработанным в рамках оригинального концептуального подхода к созданию многоуровневой системы защиты горячих элементов гиперзвуковых летательных аппаратов и их двигательных установок. Подход базируется на выборе рациональной физико-химической модели работы покрытий, учитывающей и нивелирующей основные источники разрушения поверхности газовым потоком. При этом при «конструировании» таких покрытий расстановка акцентов осуществляется не только на химический состав, но и на морфологические особенности их структуры, которые в комплексе должны обеспечить требуемые свойства поверхности защищаемого материала.

Целью настоящей публикации является изложение предлагаемой авторами физико-химической модели защиты особожаропрочных материалов в гиперзвуковых потоках кислородсодержащих газов и путей ее реализации на примере создания покрытий системы $\text{Si}-\text{TiSi}_2-\text{MoSi}_2-\text{B}-\text{Y}$. Статья продолжает цикл публикаций [1, 2] по тематике «Многофункциональные защитные покрытия для особотеплонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем».

Работоспособность материалов с покрытиями в скоростных потоках

Изучение состояния вопроса в области защиты особожаропрочных материалов от высокотемпературной газовой коррозии [2—9 и др.] показало, что традиционная модель самозалечивающихся жаростойких покрытий строится на использовании в их структуре стеклофазы или, чаще всего, неокисленных соединений и компонентов, способных к стеклообразованию в процессе эксплуатации. В условиях спокойной окислительной газовой среды, низких характеристик конвективных потоков, малых размеров случайных дефектов в покрытиях такая модель работает, обеспечивая залечивание дефектов вплоть до исчерпания номинального запаса окисляющихся компонентов в поверхностных слоях покрытий. В скоростных высокоэнтальпийных потоках окислительного газа резко увеличивается количество поступающего к поверхности кислорода и, соответственно, тепловых эффектов реакций окисления, в первую очередь в зонах образования ударных волн и скачков уплотнений газового потока, на острых кромках, а также вблизи различного рода технологических и эксплуатационных дефектов покрытий. В таких условиях традиционный механизм самозалечивания не срабатывает. Это приводит к испарению, уносу оксидных пленок, взрывообразному их разрушению с переходом в режим либо самоподдерживающегося горения (характерного, например, для ниобиевых сплавов), либо интенсивной сублимации (типичной для углеродсодержащих материалов) защищаемого материала.

Локальное возгорание при значениях коэффициента тепломассообмена газа с конструкционной стенкой¹ (α/C_p) и продольного градиента давления (dp/dx) выше критических [10] сопровождается образованием газообразных продуктов разрушения материалов покрытия и подложки. Здесь α — коэффициент теплоотдачи от газа к поверхности стенки, C_p — теплоемкость газа, p — давление в потоке, x — единица длины. Теоретически про-

цессы вдува этих газообразных продуктов в пограничный слой могут несколько снизить тепловой поток на поверхности [11], но в штатных условиях работы конструкционной стенки влияние вдува невелико, так как газификация далеко не полная и расход образующихся газов мал по сравнению со значениями α/C_p .

Блокировать возникающий процесс горения и/или сублимации, в том числе и на острой кромке, возможно при рациональном выборе физико-химической модели работы покрытия. Одним из таких путей является затупление острой кромки образующимся расплавом, например оксида или эвтектики. В этом случае используется эффект снижения теплового потока q за счет существенного увеличения радиуса затупления R ($q \sim 1/R$) и вклада процессов вдува образующихся продуктов газификации в пограничный слой.

Для достижения позитивного эффекта недостаточно просто подобрать химический состав расплава, необходимо создать специальную структуру покрытия, позволяющую, с одной стороны, непрерывно подпитывать расплавом поверхность, а с другой, обеспечивать достаточное сопротивление эрозионному воздействию потока. Морфологически такая структура может быть представлена в виде разветвленного дендритно-ячеистого каркаса (остова) из тугоплавких фаз, в ячейках которого находится относительно легкоплавкая составляющая, способная быстро залечивать образующиеся дефекты.

Физико-химическая модель работы покрытия в скоростных высокоэнтальпийных окислительных потоках также должна учитывать необходимость подавления негативных каталитических процессов гетерогенной рекомбинации атомов из газовой фазы, имеющих место в тонких пограничных слоях. В диссоциированных газовых потоках эти процессы резко возрастают, поскольку открывается более энергетически выгодная возможность для осуществления энергоемких реакций типа $2A \leftrightarrow A_2$, приводящих к значительному увеличению конвективного теплового потока к поверхности конструкционной стенки через серию элементарных реакций с меньшей энергией активации каждой из них. Это связано с тем, что гетерогенные реакции атомов диссоциированного газового потока происходят на активных центрах поверхности стенки (на гранях и узлах кристаллической решетки, ее дефектах, местах нарушения кристаллической однородности).

¹ Под конструкционной стенкой понимается система, состоящая из n слоев, один из которых представляет собой защищаемый конструкционный материал, а остальные — многослойное защитное покрытие, в котором каждый слой предназначен для выполнения одной или нескольких функций, диктуемых условиями эксплуатации.

В работе [12] показано, что до 30 % энтальпии потока связано с теплотой термической диссоциации продуктов сгорания. Отсюда становится ясной необходимость придания антикаталитических свойств поверхностным слоям покрытий для снижения величины конвективного теплового потока и равновесной температуры от гетерогенных реакций. Для справки, согласно данным, изложенным в монографии [13], использование низкокatalитических покрытий приводит к уменьшению максимального теплового потока к поверхности в 2–3 раза, а ее равновесной температуры на 300–400 °C и более.

Концептуальная физико-химическая модель покрытия

С учетом вышеизложенного предлагаемая физико-химическая модель покрытия основана на получении в поверхностных слоях разветвленной микроструктуры, представляющей собой тугоплавкий каркас из жаростойких фаз с наличием относительно легкоплавкой составляющей. В состав последней должны входить элементы, способные к образованию самовосстанавливающейся при окислении защитной оксидной пленки. Чтобы материал с покрытием при экстремальных перегревах в окрестности дефектов и острых кромок не успевал нагреться до температуры испарения его оксидов, желательно иметь в качестве заживляющей фазы подвижные расплавы, хорошо смачивающие все структурные составляющие покрытия и защищаемого материала. Для удержания этого расплава необходима объемно-сетчатая или объемно-дендритная структура тугоплавкого каркаса с характерным размером ячейки от нескольких до десятков микрометров, препятствующая эрозионному уносу вязкопластичной или жидкотекучей фазы, обеспечивающей в этом агрегатном состоянии наиболее быстродействующий механизм самозалечивания дефектов.

Концептуальная схема такого покрытия и ее конкретизация приме-

нительно к выбранной для реализации химической системе $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-B-Y}$ представлены на рис. 1.

Ответственным за формирование защитных и самозалечивающих свойств покрытия служит гетерофазный материал с микрокаркасной структурой, из которого формируется тонкослойное покрытие (зона 1). В его состав входят элементы, быстро образующие при высокотемпературном взаимодействии с кислородом окружающей среды самовосстанавливающийся при повреждениях оксидный слой (зона 2), ограничивающий дальнейший доступ кислорода к защищаемому материалу. При взаимодействии основного слоя 1 с материалом подложки 12, если нет дополнительно созданных барьеров (зона 7), образуется легированный диффузионный слой (зона 3), препятствующий возникновению локальных очагов горения или газообразных выделений в тот короткий период времени, когда происходит заживление технологических или эксплуатационных дефектов в по-

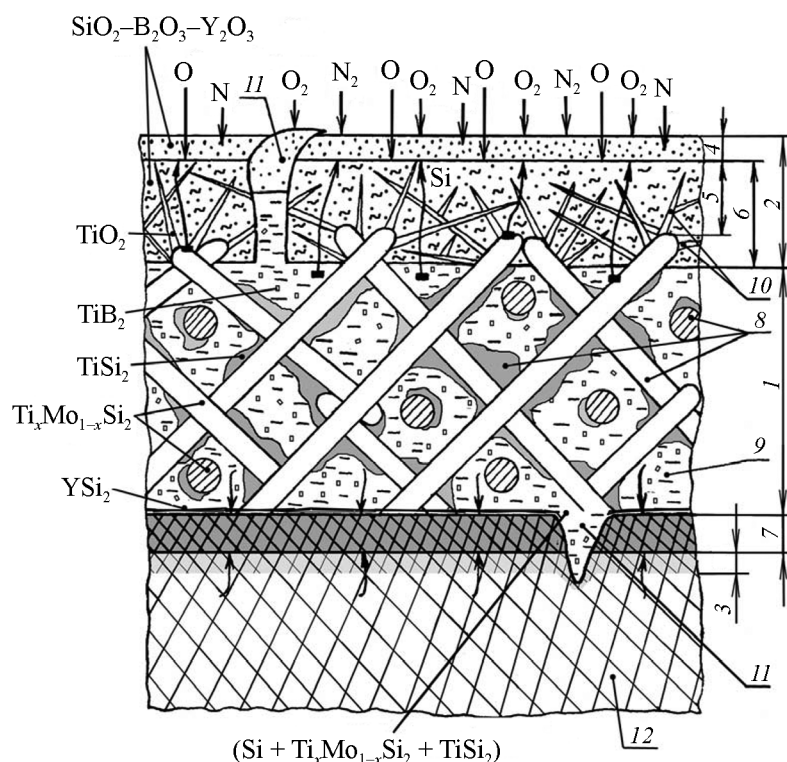


Рис. 1. Структурная модель работы жаростойкого покрытия

1 — основная зона; 2 — оксидная зона; 3 — легированная зона защищаемого материала; 4–7 — функциональные слои: 4 — антикаталитический слой, 5 — слой, обеспечивающий излучательные свойства, 6 — антиэрозионная зона, 7 — барьерно-компенсационная зона; 8–10 — структурные составляющие основной зоны: 8, 10 — структурные составляющие, образующие каркас; 9 — вязкопластичная эвтектика; 11 — самозалечивание случайных дефектов в поверхностном слое и защищаемом материале 12

крытии. Последнее обстоятельство также снижает риск отслаивания покрытия на начальных этапах его функционирования.

В зависимости от функционального назначения покрытия оксидный слой (зона 2) может состоять из нескольких зон. Так, для снижения нагрева поверхности от высокоэнтальпийных потоков служит тонкий наружный самовосстанавливающийся в процессе работы слой (зона 4) с низкими характеристиками каталитической активности и реакционной способности по отношению к агрессивным компонентам газового потока. Согласно теории гетерогенного катализа [13] наименьшей каталитичностью и реакционной способностью обладают тонкослойные аморфные оксидные пленки. Для отвода тепла с поверхности инфракрасным излучением в оксидном слое создается зона с высокой степенью черноты ϵ (коэффициентом эмиссии). Она может быть самостоятельной (зона 5) либо морфологически совпадать с другими зонами оксидного слоя (зона 2). Повышение сопротивления эрозионному уносу оксидного слоя, вероятность которого увеличивается с нарастанием его толщины, обеспечивается образованием естественно армированной зоны 6, прилегающей к основному гетерофазному слою (зона 1) покрытия. Она формируется в результате избирательного окисления структурных составляющих основного слоя 1.

Для уменьшения диффузионных процессов между покрытием и защищаемым материалом, а также компенсации тепловых напряжений, возникающих из-за различий в истинных коэффициентах температурного линейного расширения, служат один или несколько барьерно-компенсационных слоев (зона 7). Они создаются либо естественным (диффузионным) путем и тогда являются легированной зоной 3 защищаемого материала, либо искусственным нанесением (зона 7). При высокотемпературном взаимодействии элементов барьерно-компенсационных слоев 7 с материалом основы 12 также может образоваться легированная зона 3. Легирование приповерхностных слоев (зона 3) элементами, способными выполнять роль антипиренов, увеличивает надежность защищаемого конструкционного материала 12.

С точки зрения изыскания приемов построения архитектуры покрытий, на наш взгляд, наиболее рациональным является путь создания специальных сплавов с требуемой структурой, которые затем наносятся в виде защитных сло-

ев практически на любой из рассматриваемых жаропрочных материалов одним из способов наслоенного нанесения (шликерно-обжиговое наплавление, газотермическое напыление). Указанные методы формирования наилучшим образом обеспечивают сохранение в покрытии морфологических особенностей структуры и фазового состава наносимого материала. Обеспечив наличие на границе раздела «подложка — покрытие» барьерно-компенсационных слоев, такой подход открывает широкие материаловедческие возможности рецептурной разработки практически универсального материала для покрытий, так как позволяет на этом этапе абстрагироваться как от характера защищаемого материала, так и от особенностей, присущих тому или иному методу нанесения покрытий.

Привязка к конкретному конструкционному материалу осуществляется на следующей стадии — при разработке технологического процесса нанесения созданного материала в виде защитного покрытия с формированием необходимого количества функциональных слоев.

Разработка жаростойких материалов для защитных покрытий на примере системы $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-B-Y}$

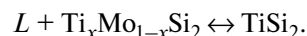
Учитывая мировой опыт в области создания жаростойких покрытий [14–20 и др.], выбор химической системы для реализации предложенного концептуального подхода к разработке специальных жаростойких материалов для покрытий проводился среди силицидных систем с избытком кремния. Это позволило учесть основные факторы, определяющие превосходство в защитной способности силицидных систем:

- образование первично аморфных оксидных пленок SiO_2 , обладающих низкой каталитической активностью;
- низкие коэффициенты диффузии кислорода и атомов металлов в этих пленках;
- свойства самозалечивания, присущие стекловидным оксидным пленкам SiO_2 ;
- способность образовывать модифицированные стекла или силикаты в результате поглощения элементов из подоксидных слоев или загрязнений из окружающей среды;
- инертность кремния к образованию соединений с серой, всегда присутствующей в продуктах сгорания авиационных топлив.

Поиск перспективных гетерофазных сплавов с требуемой структурой и прогнозирование их функциональных свойств осуществлялись с привлечением диаграмм состояния равновесных систем. Предварительный выбор был остановлен на системах Si—Ti—Mo и Si—Ti—Cr в области составов с кремнийсодержащей эвтектикой. Обобщенные данные по фазовым равновесиям в сплавах указанных систем, поверхностям ликвидуса и солидуса, изотермическим сечениям диаграмм при разных температурах и пр. содержатся в обзорах [21, 22]. На основании собственных результатов исследований влияния содержания компонентов на структуру, фазовый состав и характеристики жаростойкости сплавов этих систем предпочтение было отдано области составов в пределах кремниевых угла системы Si—Ti—Mo [23]. Проекция поверхности ликвидуса системы Si—TiSi₂—MoSi₂ приведена на рис. 2 [21].

Наилучшим образом требованиям предлагаемой физико-химической модели отвечает область диаграммы с фазовым составом TiSi₂ + Si + Ti_xMo_{1-x}Si₂. Первично кристаллизующей фазой является сложный тугоплавкий дисилицид Ti_xMo_{1-x}Si₂ с очень широкой областью гомогенности (0,1 < x < 0,75 [24] или 0,1 < x < 0,87 [25]). Концентрационная гомогенность фазы может быть в дальнейшем использована для аккумуляции в ней диффундирующих (из подложки в покрытие) или

модифицирующих (в случае функционального легирования покрытия) элементов. Фаза TiSi₂ формируется по перитектической реакции при температуре 1510±10 °C [21]:



Наличие свободного кремния обуславливает образование при 1320 °C эвтектической структурной составляющей, содержащей обе дисилицидные фазы, мол. %:



Типичная микроструктура сплава из выбранной области фазового состава представлена на рис. 3.

Термодинамически устойчивые дисилицидные фазы гетерофазной структуры являются скелетными, кремнийсодержащая эвтектика находится внутри своеобразного дендритно-ячеистого каркаса, формирующегося металлургическим путем. К морфологическим преимуществам следует отнести следующие:

- статистическую равномерность распределения последовательно образующихся фаз в каркасной структуре;
- высокую чистоту фазовых границ и отсутствие на них микродефектов в связи с естественностью образования поверхностей раздела;
- малый характерный размер (от нескольких до десятков микрон) и разветвленность периметра ячеек, заполненных вязкопластичной при высоких температурах и хорошо смачивающей каркас эвтектикой.

Последний фактор, обусловленный перитектическим механизмом образования TiSi₂, призван внести позитивный вклад в сопротивление эрозионному уносу эвтектической составляющей при температурах эксплуатации, значительно превышающих ее ликвидус.

Присутствие TiSi₂ в тугоплавком каркасе, а также Si и TiSi₂ в эвтектике делает его «дышащим» при высокотемпературной эксплуатации — непрерывно меняющим характерный размер (в пределах нескольких микрон) ячейки и ее конфигурацию. В результате существенно увеличивается разветвленность границ вследствие постепенного вырождения эвтектики и растворения TiSi₂ по перитектической реакции в Ti_xMo_{1-x}Si₂. Эти процессы идут с поглощением тепла, благоприятно регулируют вязкость эвтектической составляющей и способствуют за счет физической и химической

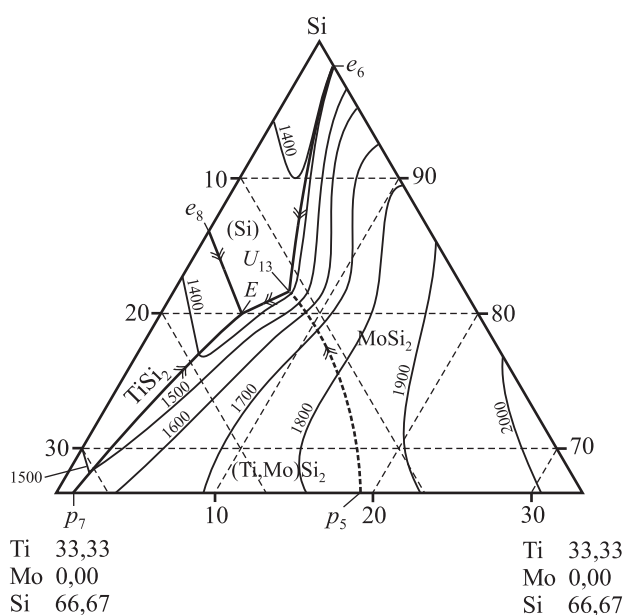


Рис. 2. Проекция поверхности ликвидуса системы Si—TiSi₂—MoSi₂

Химический состав, ат. %; температура на изотермах, °C

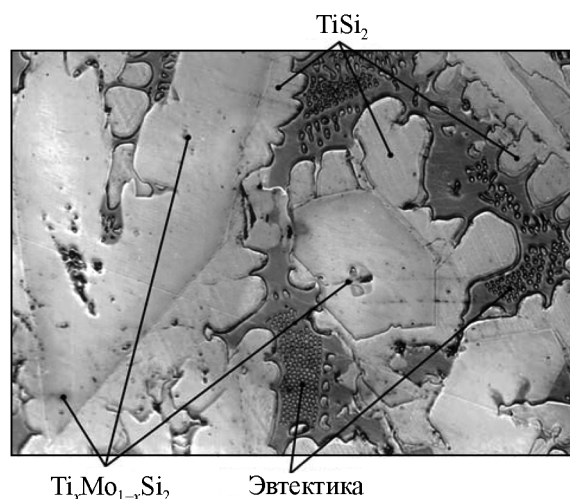
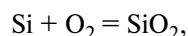


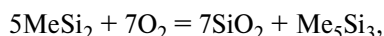
Рис. 3. Типичная микроструктура сплава системы Si—TiSi₂—MoSi₂ из выбранной области фазового состава (×1000)

совместимости компонентов системы удержанию ее в ячейках каркаса из дисилицидных фаз при кратковременном забросе температур вплоть до его механической устойчивости.

Наличие кремния во всех структурных составляющих, его преобладающие количества и наибольшее сродство к кислороду по сравнению с другими компонентами сплава гарантированно обеспечивают образование на поверхности при высокотемпературном окислении первичной оксидной пленки кремнезема. Присутствие свободного кремния в эвтектике не только ускоряет этот процесс на начальных стадиях окисления, но и обеспечивает запас этого компонента под оксидной пленкой, восполняя кремний по мере его выработки в процессе окисления из дисилицидов. В разработанной модели предусмотрено участие свободного кремния в образовании защитной окалины как непосредственно — при взаимодействии с кислородом окислительной среды:



так и опосредственно — путем восстановления образующихся в подокалинных слоях низших силицидов (в результате расхода кремния из высших силицидов) до более жаростойких высших:



Поиск рационального химического состава сплава для нанесения покрытий с заданной струк-

турой и высокими жаростойкими характеристиками осуществляли с применением методов математического планирования эксперимента [26]. В качестве зависимой переменной (параметра оптимизации) использовали удельное изменение массы образцов, выполненных из исследуемых сплавов, за 100 ч окисления их на воздухе при $t = 1300^\circ\text{C}$. Сплавы выплавляли во взвешенном состоянии в бестигельной индукционной печи ЭТМ-27 в атмосфере гелия высокой чистоты марки 6,0 и отливали в медные изложницы диаметром 10 мм. Для гомогенизации слитки подвергали отжигу при 1100°C в течение 2 ч в вакуумной печи шахтного типа СШВЭ-1.2.5/25 И2 при остаточном давлении $\sim(2\div4)\cdot 10^{-2}$ Па. Слитки разрезали на образцы электроискровым методом. Всего было выплавлено и исследовано 16 сплавов.

Систематизация полученных экспериментальных данных позволила построить диаграмму «состав—свойство» в виде изотермических кривых равной жаростойкости и установить концентрационную область рациональных (по структуре и требуемым свойствам) составов сплавов системы Si—TiSi₂—MoSi₂ [23].

В целях повышения эффективности и надежности защитного действия разработанных сплавов, улучшения их самозалечивающих свойств, снижения склонности к кристаллизации аморфной пленки кремнезема в процессе высокотемпературной эксплуатации были проведены обширные исследования по модификации их составов. Системно изучено моно- и комплексное влияние следующих легирующих элементов на структуру и жаростойкость сплавов системы Si—TiSi₂—MoSi₂, мас.%, не более [23]: В — 10; Al — 11; Y — 5; Zr, Hf, V, W, Cr, Mn — 25; Fe — 35; Nb — 40.

Модифицированные сплавы получали аналогично сплавам базовой системы. Поиск их рациональных химических составов также осуществляли с применением методов математического планирования. В качестве параметра оптимизации использовали удельное изменение массы сплавов за 100 ч окисления их на воздухе при 1300°C , а для сплавов с Zr, Hf и W — еще и при 1400°C . Был реализован план полного двухуровневого трехфакторного эксперимента [26] с общим для всех систем центром. Последний был помещен в область рациональных составов, выявленную для сплавов системы Si—TiSi₂—MoSi₂. Интервалы варьирования выбирались индивидуально для конкретного легирующего элемента, чтобы эксперименты были

статистически различимы и сохранялась возможность дополнить план 1-го порядка при неадекватности линейной модели до плана 2-го порядка.

Всего было выплавлено и исследовано по 33 сплава в системе $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ЛЭ}$, где ЛЭ — легирующий элемент (В, Zr, Hf, Nb, W); по 30 сплавов с Al и V в качестве ЛЭ; 8 сплавов, легированных Y; 35 — с добавкой Cr; 17 — с Fe и 15 — с Mn.

В результате получен ряд адекватных уравнений регрессии, связывающих жаростойкость с химическим составом исследованных сплавов, построены параметрические поверхности отклика и их линии уровня в виде диаграмм «состав—жаростойкость». Для всех исследованных систем установлены концентрационные области положительного влияния ЛЭ на жаростойкость и определены области рациональных составов сплавов. Показано, что легирование элементами, оксиды которых либо оказывают сильное аморфизирующее влияние на кремнезем (В, V), либо обладают в оксидных системах с ним стеклообразующими свойствами (Y, Zr), либо увеличивают способность к самозалечиванию дефектов (В, V, Fe, Mn), расширяет концентрационную область равноценной жаростойкости. Совместное легирование В и Y приводит к существенному повышению способности сплавов к самозалечиванию дефектов, сокращает стадию активного окисления в 1,5—2,0 раза при одновременном уменьшении удельного изменения массы.

Обобщение экспериментальных данных позволило выбрать рациональные по фазовому составу, морфологическим особенностям структуры и характеристикам жаро- и эрозионной стойкости сплавы системы $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-В-Y}$, отвечающие предложенной физико-химической модели материала покрытия. Рекомендуемые концентрационные границы их составов следующие, мас. %: Si — основа; Ti — 15,0÷40,0; Mo — 5,0÷30,0; В — 0,5÷2,5; Y — 0,1÷1,5. Химический состав сплавов, а также способы формирования из их порошков защитных покрытий на особожаропрочных материалах различных классов методами наложенного нанесения защищены патентами РФ, Европы и США [27—29]. Сплавы и покрытия, получаемые из них, известны под названием «МАИ Д5».

Несмотря на достаточно широкие концентрационные границы состава, сплавы из данной области обладают относительно равноценной жаростойкостью, что позволяет в значительных пределах варьировать составом материала покры-

тий без потери ими защитных свойств. Закономерность окисления сплавов при 1300 °С на стадии активного окисления подчиняется параболической зависимости, которая через 1,0—1,5 ч сменяется на логарифмическую (пассивное окисление) с близкими характеристиками скорости окисления — $(1,8\div4,0)\cdot 10^{-4}$ кг/(м²·ч) за 100 ч. Конкретный состав сплава для формирования покрытия следует выбирать в каждом случае индивидуально — в зависимости от способа и технологических режимов нанесения покрытия, номенклатуры защищаемого материала и заданных эксплуатационных режимов.

Использование сплавов МАИ Д5 в качестве защитных покрытий для особотеплонагруженных элементов конструкций ракетно-космической техники, работающих в условиях нестационарного взаимодействия с высокоэнтальпийными сверх- и гиперзвуковыми потоками кислородсодержащей плазмы, потребовало выделения составов, обладающих повышенной стойкостью к эрозионному уносу. В этой связи проведено уточнение концентрационных пределов сплавов системы $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-В-Y}$ [30] с позиции обеспечения рационального соотношения между дисилицидными фазами, образующими эрозионно-стойкий каркас, и эвтектической структурной составляющей, обеспечивающей быстрое самозалечивание дефектов. Полученным сплавам с более узкими, чем у МАИ Д5, концентрационными границами составов, а также формируемым из них покрытиям присвоено название «МАИ Д5У» (У — уточненный состав). Уточненный химический состав сплавов представляет ноу-хау и по этим причинам не раскрывается.

Проверка эффективности разработанных покрытий

Для проверки эффективности предложенной модели и работоспособности покрытий, разработанных в ее рамках, были проведены разносторонние многопараметрические газодинамические стендовые испытания. Моделировались процессы термохимического взаимодействия материалов со сверх- и гиперзвуковыми потоками:

— диссоциированного и ионизированного воздуха (для условий входа возвращаемых летательных аппаратов в атмосферу Земли);

— продуктов сгорания высококалорийных авиационных и ракетных топлив (для элементов проточных трактов двигательных установок).

Испытания проводили в МАИ — на электродуговом нагревателе газа, сверхзвуковом высокочастотном плазматроне, сверхзвуковом бензиновом подогревателе газа с присоединенной на выходе камерой сгорания; во ФГУП «ЦАГИ» (г. Жуковский, Московская обл.) — на индукционном плазматроне, оснащенный высокотемпературной аэродинамической трубой ВАТ-104; в Институте проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (г. Москва) — на высокочастотном индукционном плазматроне ВГУ-4. Испытывали образцы, модели и аналоговые детали из альтернативных для использования в реальных конструкциях особожаропрочных материалов (ниобиевые сплавы, УУКМ, УККМ, углеграфитовые материалы). Покрытия толщиной 80–100 мкм формировали из порошковых материалов разработанных сплавов МАИ Д5 и МАИ Д5У одним из методов наложенного нанесения (шликерно-обжиговое наплавление, плазменное напыление).

Положительные результаты многочисленных испытаний образцов с покрытиями [23, 27–32] подтвердили эффективность их защитного действия в указанных условиях эксплуатации вплоть до температуры на поверхности конструкционной стенки:

$T_w, ^\circ\text{C}$	1680	1740	1800	1900	2000	2100
τ , с, не менее.....	3600	1200	600	200	60	20

Покрытия обладают высокой эрозионной стойкостью и термохимической стабильностью в сверх- и гиперзвуковых потоках кислородсодержащих газов при $T_w \leq 1750 ^\circ\text{C}$, обеспечивают низкие значения каталитической активности поверхности (константа скорости гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода $K_w = 3\div 5$ м/с [32]), удовлетворительные характеристики излучательной способности ($\epsilon \approx 0,7$ [31]), самозалечивание технологических и эксплуатационных дефектов ($\varnothing \leq 0,6$ мм) и защиту острых кромок деталей ($R \geq 0,5$ мм).

В качестве конкретного примера реализации предложенной модели на рис. 4 представлена микроструктура покрытия МАИ Д5У в поглощенных электронах и отдельные карты распределения каждого элемента в характеристическом рентгеновском излучении, полученные при сканировании по площади поперечного сечения шлифа.

Покрытие формировали методом шликерно-обжигового наплавления. В качестве подложки использовали образцы-диски диаметром 30 мм,

толщиной 8,5 мм из УККМ «Гравимол» класса C-SiC производства «НИИГрафит» (г. Москва). В качестве связующего в шликерной суспензии использовали этилсиликат, наполнителем был порошок сплава МАИ Д5У фракции размером до 43 мкм. Соотношение этилсилката и порошка в композиции составляло 1:1. Шликерные слои наносили кистью на все поверхности и кромки образцов. Сушку выполняли в сушильном шкафу при температуре 100–120 $^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Обжиг проводили в вакуумной печи шахтного типа СШВЭ-1.2.5/25 И2 при остаточном давлении $\sim (8\div 9) \cdot 10^{-3}$ Па до температуры $1450 \pm 2 ^\circ\text{C}$.

Структуру и распределение элементов изучали методами локального рентгеноспектрального анализа на микроанализаторе Camebax MBX-1 (Франция) при ускоряющем напряжении 20 кэВ и токе электронного пучка 10^{-7} А. Шлифы образцов изготавливали на высокоточном оборудовании фирмы «Struers» (Дания). Фазовый состав определяли методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ARL X'tra (Швейцария). Съемку рентгенограмм осуществляли по следующему режиму: монохроматическое излучение CuK_α с использованием полупроводникового детектора Si(Li) для подавления белого излучения анода и β -линии спектра рентгеновской трубки; скорость съемки 0,5 град/мин; напряжение 40 кВ, ток трубки 20 мА.

Из рис. 4 видно, что в процессе наплавления шликерного слоя из порошка разработанного сплава вновь образуется микрокомпозиционная структура, свойственная исходному материалу. Фазовый состав покрытия представлен (в порядке убывания по об. %) $\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_2$ (преимущественно $\text{Ti}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{Si}_2$ и $\text{Ti}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{Si}_2$), TiSi_2 , Si и TiB_2 . Количественное соотношение фаз не приводится по той же причине, что и точный химический состав сплава МАИ Д5У (ноу-хау). Силицидные фазы (рис. 4, б–г) являются скелетными, кремнийсодержащая эвтектика (рис. 4, а, б) находится внутри своеобразного дендритно-ячеистого каркаса, сформированного металлургическим путем. Бориды титана относительно равномерно распределены по объему покрытия (рис. 4, д). Приведенные результаты также иллюстрируют возможности эвтектики залечивать дефекты не только в самом покрытии, но и в защищаемом материале, в частности — несплошности и весьма глубокие трещины в слое SiC.

В качестве характерного примера проверки защитной способности покрытия МАИ Д5У на рис. 5, а представлены временные зависимости реа-

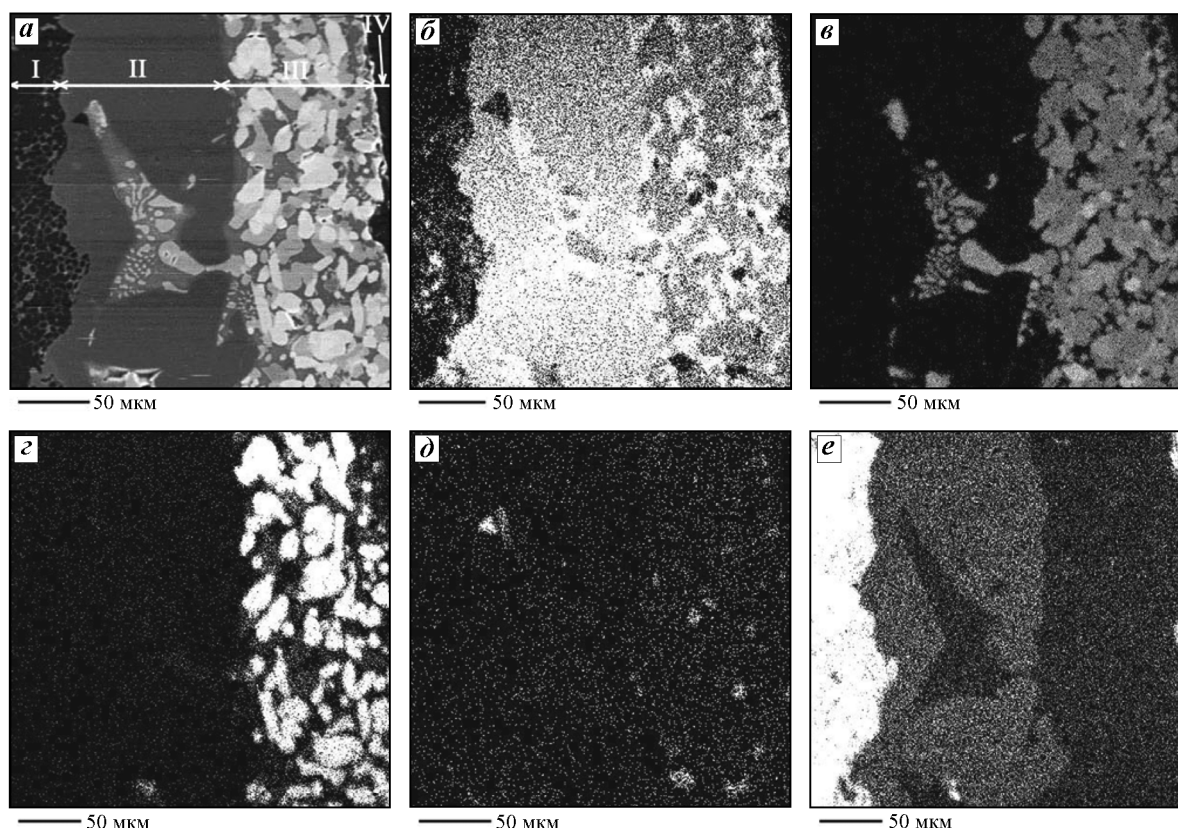


Рис. 4. Типичное распределение элементов в покрытии МАИ Д5У на УККМ «Гравимол»

a – микроструктура в поглощенных электронах: *I* – углеродные волокна в SiC-матрице (подложка), *II* – барьерный слой SiC, *III* – основной слой покрытия МАИ Д5У, *IV* – смола (для удержания краев образца при шлифовке)

б–е – микроструктура в характеристическом рентгеновском излучении элементов: SiK $_{\alpha}$ (*б*), TiK $_{\alpha}$ (*в*), MoL $_{\alpha}$ (*г*), BK $_{\alpha}$ (*д*), CK $_{\alpha}$ (*е*)

лизованных параметров газодинамических испытаний, имитирующих условия полета с гиперзвуковой скоростью на высотах 60–100 км. Параметры воздушной плазмы находились в следующих пределах:

- скорость потока 4,3–4,5 км/с (число Маха $M = 6,0 \div 6,5$);
- энтальпия потока 30–40 МДж/кг;
- температура торможения потока 6000–8000 °С;
- давление газа перед образцами 3700–3800 Па;
- степень диссоциации воздуха в потоке 80–90 %;
- степень ионизации около 0,1 %.

Достигнутые в процессе испытаний температуры на поверхности образцов T_w измеряли пирометром с учетом поправки на спектральную степень черноты покрытия, которую принимали равной $\epsilon = 0,7$ [31]. Образцы испытывали при фиксации уровня температур на поверхности $T_w = 1820 \div 1850$ °С в течение не менее 400 с. Всего было вы-

полнено 4 огневых эксперимента по указанному режиму. Все образцы выдержали испытания без разрушения покрытия. Потери массы в результате эрозии составили 120 ± 30 г/(м²·ч). Внешний вид лицевой и тыльной поверхностей одного из образцов после испытаний приведен на рис. 5, *б, в*.

Следует обратить внимание, что через 770–780 с от начала огневых экспериментов регистрировался самопроизвольный монотонный рост температуры на лицевой поверхности, которая уже через 100 с составляла $T_w \sim 2000$ °С (кр. 1 на рис. 5, *а*). При достижении этой температуры образцы снимали с испытаний для осмотра. На приведенной на рис. 5, *б* фотографии поверхности видно, что на обращенной к плазменному потоку стороне появляется дефект покрытия, характерный для начала существенного возрастания эрозионного уноса.

Самопроизвольный рост температуры говорит о превалировании скорости испарения оксидной пленки на поверхности покрытия над ее образованием в условиях указанного разрежения. Это объясняется действием образующихся летучих соеди-

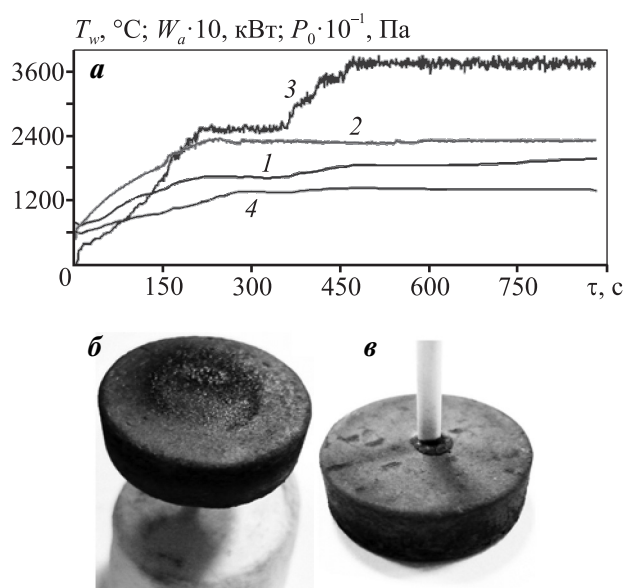


Рис. 5. Типовой режим газодинамических испытаний покрытия МАИ Д5У на образцах из УККМ «Гравимол»

а — изменение параметров режима во времени:

1 и **4** — температуры (T_w) соответственно лицевой и тыльной поверхностей образца в критической точке; **2** — мощность генератора W_a ; **3** — давление торможения (P_0) в форкамере подогревателя

б, в — типичный вид лицевой и тыльной сторон образцов после испытаний

нений SiO , MoO_3 , B_2O_3 , упругость паров которых возрастает с повышением температуры [4, 33]. Отсутствие пленки на основе аморфного кремнезема или ее недостаточная толщина (менее 0,5 мкм), в свою очередь, приводят к увеличению каталитичности поверхности покрытия по отношению к реакциям гетерогенной рекомбинации атомов диссоциированного и частично ионизированного воздуха (O , N , O_2 , N_2 , NO , O^+ , N^+ , NO^+ , e^-), а следовательно, к дополнительному разогреву поверхности [13, 32].

Рентгеновский фазовый анализ лицевых поверхностей образцов после воздействия потока показал, что помимо набора рефлексов, характерных для покрытия в исходном состоянии, дополнительно наблюдаются широкое гало при $2\theta = 22^\circ$, соответствующее аморфному SiO_2 , и пики, относящиеся к TiO_2 в форме рутила. Кроме того, имеется незначительное количество низших силицидов Ti_5Si_3 , Mo_5Si_3 , которые, очевидно, образуются в результате расхода кремния из высших силицидов при их окислении.

В целом необходимо отметить, что фазовый состав основного слоя покрытия (под оксидной

пленкой) практически не претерпел изменений, кроме незначительного снижения количества свободного кремния и появления следов Ti_5Si_3 , Mo_5Si_3 . Это свидетельствует о высокой термохимической стабильности и низкой степени деградации структуры основного слоя покрытия, а также сохранении в целом его защитных свойств после рассмотренного взаимодействия с гиперзвуковым потоком воздушной плазмы.

Ограниченный объем статьи не позволяет рассказать об огневых экспериментах должным образом. Более детально результаты проведенных испытаний планируется изложить в следующей статье из цикла публикаций авторов по тематике «Многofункциональные защитные покрытия для особотеплонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем». Там же планируется рассмотреть результаты дальнейшей работы авторов по совершенствованию разработанных покрытий.

Выводы

1. Предложена концептуальная физико-химическая модель работы жаростойкого защитного покрытия в составе конструкционной стенки из особожаропрочных материалов в скоростных высокоэнтальпийных кислородсодержащих потоках газов, учитывающая и нивелирующая основные источники разрушения поверхности газовым потоком. Модель основана на получении в поверхностных слоях разветвленной микрокомпозиционной структуры в виде тугоплавкого каркаса дендритно-ячеистого типа из жаростойких фаз с наличием в его ячейках относительно легкоплавкой эвтектики. В состав последней входят элементы, образующие самовосстанавливающуюся при окислении защитную оксидную пленку.

2. Модель реализована в микрокомпозиционных сплавах и покрытиях системы $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-B-Y}$, названных МАИ Д5 и МАИ Д5У. Фазовый состав покрытий, структура и ее морфологические особенности обеспечивают ускоренное образование и восстановление расходуемого в процессе эксплуатации оксидного слоя на основе аморфного кремнезема, быстродействующий механизм самозалечивания случайных дефектов, повышенную стойкость к эрозионному уносу, высокие антикаталитические свойства поверхности.

3. Покрытия МАИ Д5 и МАИ Д5У успешно апробированы в высокоскоростных высокоэнтальпийных кислородсодержащих газовых потоках на

аналоговых образцах и элементах конструкций из особо жаропрочных материалов различных классов (ниобиевые сплавы, УУКМ, УККМ, углеграфитовые материалы). Защитная способность покрытий толщиной 80—100 мкм в потоках с числом Маха 5—6, энтальпией 30—40 МДж/кг оценивается не менее 600 с при $T_w = 1800^\circ\text{C}$, 200 с при 1900°C и 60 с при 2000°C , в том числе на конструктивных элементах с острыми кромками.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (задание № 9.1077.2017/ПЧ).

Авторы глубоко признательны и выражают искреннюю благодарность за содействие в работе специалистам В.Н. Аврашкову (МАИ), Б.Е. Жесткову (ФГУП «ЦАГИ») и А.Н. Гордееву (ИПМех РАН).

Литература

1. Астапов А.Н., Терентьева В.С. Анализ практики работ по созданию гиперзвуковых систем и обеспечению их тепловых режимов (обзор) // Тепловые процессы в технике. 2014. Т. 6. No. 1. С. 2—11.
2. Астапов А.Н., Терентьева В.С. Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2014. No. 4. С. 50—70. DOI: 10.17073/1997-308X-2014-4-50-70.
3. Молев Г.В., Мирзабекянц Н.С. Пути повышения стойкости углеродных материалов к окислению на воздухе при повышенных температурах // Химия твердого топлива. 1998. No. 1. С. 89—100.
4. Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000 C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. No. 19. P. 5887—5904. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77.
5. Ohlhorst C.W., Vaughn W.L., Lewis R.K., Milhoan J.D. Arc jet results on candidate high temperature coatings for NASA's NGLT refractory composite leading edge task // APS-II-77, JANNAF 27th Airbreathing Propulsion Meeting. Colorado Springs, CO. December 1—5, 2003.
6. Ohlhorst C.W., Vaughn W.L., Daryabeigi K., Lewis R.K., Rodriguez A.C., Milhoan J.D., Koenig J.R. Emissivity results on high temperature coatings for refractory composite materials // 29th International Thermal Conductivity Conference (ITCC) and 17th International Expansion Symposium. Birmingham, AL. Jun 24-27, 2007.
7. Yang Ya-zheng, Yang Jia-ling, Fang Dai-ning. Research progress on thermal protection materials and structures of hypersonic vehicles // Appl. Math. and Mech. 2008. Vol. 29. No. 1. P. 51—60. DOI: 10.1007/s10483-008-0107-1.
8. Tkachenko L.A., Shaulov A.Yu., Berlin A.A. High-temperature protective coatings for carbon fibers // Inorg. Mater. 2012. Vol. 48. No. 3. P. 213—221. DOI: 10.1134/S0020168512030168.
9. Zmij V.I., Rudenkyi S.G., Shepelev A.G. Complex protective coatings for graphite and carbon-carbon composite materials // Mater. Sci. Appl. 2015. Vol. 6. No. 10. P. 879—888. DOI: 10.4236/msa.2015.610090.
10. Лебедев П.Д., Смолин А.Г., Терентьева В.С., Холодков Н.В. Работоспособность материалов с покрытиями в высокоэнтальпийных окислительных газовых потоках // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. No. 5. С. 157—164.
11. Никитин П.В. Тепловая защита. М.: Изд-во МАИ, 2006.
12. Курзинер Р.И. Реактивные двигатели для больших сверхзвуковых скоростей полета. Основы теории. М.: Машиностроение, 1977.
13. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: Физматлит, 2002.
14. Анпен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. Л.: Химия, 1976.
15. Curry D.M., Rochelle W.C., Chao D.C., Ting P.C. Space shuttle orbiter nose cap thermal analysis // AIAA Paper 86-0388. 1986. DOI: 10.2514/6.1986-388.
16. Jacobson N.S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76, No. 1. P. 3—28. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03684.x.
17. Brad L. Kirkwood, Elizabeth M. W. Pincha. Silica-enriched protective coating for hypersonic flight vehicles, and method of applying same, including field repair: Pat. 5431961 (USA). 1995.
18. Антонова Е.А., Горбатова Г.Н., Сазонова М.В., Горячковский Ю.Г., Воцанкин А.Н., Конокотин В.В., Костиков В.И., Кравецкий Г.А., Шурашков А.Н. Состав для нанесения защитного покрытия на углеродные изделия: Пат. 2069208 (РФ). 1996.
19. Вержбицкая Т.М., Лейпунский И.О., Малкин А.И. Изучение процессов деградации защитных покрытий для углерод-углеродных композиционных материалов // Изв. АН. Энергетика. 1996. No. 6. С. 50—62.
20. Родионова В.В., Кравецкий Г.А., Шестакова Н.М., Кузнецов А.В., Костиков В.И., Демин А.В. Способ получения защитных покрытий на материалах и изделиях с углеродсодержащей основой: Пат. 2082694 (РФ). 1997.
21. Anatoliy Bondar, Hans Leo Lukas. Mo—Si—Ti (Molybdenum—silicon—titanium) // Landolt-Börnstein.

- Group IV: Physical Chemistry. 2006. Vol. 11A4. P. 385—405. DOI: 10.1007/11008514_34.
22. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE). Ternary System Cr—Si—Ti // Landolt-Börnstein. Group IV: Physical Chemistry. 2015. Vol. 19C2. P. 88—94. DOI: 10.1007/978-3-540-88154-4_12.
 23. Терентьева В.С. Разработка многофункциональных защитных покрытий и технологии нанесения их на теплонапряженные элементы конструкций ГПВРД и ГЛА: Дис. ... докт. техн. наук. М.: МАИ, 1990.
 24. Frankwicz P.S., Perepezko J.H. Phase stability of MoSi₂ in the C11b and C40 structures at high temperatures // Mater. Sci. Eng. 1998. Vol. 246. No. 1-2. P. 199—206. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00747-8.
 25. Wei F.G., Kimura Y., Mishima Y. Microstructure and phase stability in MoSi₂—TSi₂ (T = Cr, V, Nb, Ta, Ti) pseudo-binary systems // Mater. Trans. 2001. Vol. 42. No. 7. P. 1349—1355. DOI: 10.2320/matertrans.42.1349.
 26. Должанский Ю.М., Новик Ф.С., Чемлева Т.А. Планирование эксперимента при исследовании и оптимизации свойств сплавов. М.: ОНТИ, 1974.
 27. Терентьева В.С., Богачкова О.П., Горячева Е.В. Способ защиты жаропрочных материалов от воздействия агрессивных сред высокоскоростных газовых потоков (варианты): Пат. 2082824 (РФ). 1994.
 28. Terentieva V.S., Bogachkova O.P., Goriatcheva E.V. Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting protected products: Pat. 0703883 (EP). 1994.
 29. Terentieva V.S., Bogachkova O.P., Goriatcheva E.V. Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting protected products: Pat. 5677060 (US). 1994.
 30. Астапов А.Н. Разработка высокотемпературных защитных покрытий на углеродсодержащие композиционные материалы применительно к особо-теплонагруженным элементам конструкций авиакосмической и ракетной техники: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МАИ, 2011.
 31. Жестков Б.Е. Исследование термохимической устойчивости теплозащитных материалов // Ученые записки ЦАГИ. 2014. Т. XLV. No. 5. С. 62—77.
 32. Жестков Б.Е., Штанов В.В. Исследование состояния материалов в гиперзвуковом потоке плазмы // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. No. 12. С. 58—65.
 33. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.

References

1. Astapov A.N., Terentieva V.S. Analiz praktiki rabot po sozdaniyu giperzvukovykh sistem i obespecheniyu ih teplovyykh rezhimov (obzor) [Analysis of hypersonic systems design practice and its thermal conditions securing (a survey)]. *Teplovye protsessy v tekhnike*. 2014. Vol. 6. No. 1. P. 2—11.
2. Astapov A.N., Terentieva V.S. Obzor otechestvennykh razrabotok v oblasti zashchity uglerodsoderzhashchikh materialov ot gazovoy korrozii i ehrozii v skorostnykh potokakh plazmy [Review of domestic designs in the field of protecting carbonaceous materials against gas corrosion and erosion in high-speed plasma fluxes]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2014. No. 4. P. 50—70. DOI: 10.17073/1997-308X-2014-4-50-70.
3. Molev G.V., Mirzabekyants N.S. Puti povysheniya stoykosti uglerodnykh materialov k okisleniyu na vozduhe pri povyshennykh temperaturah [Methods for improving the resistance to oxidation of the carbon materials on the air at elevated temperatures]. *Khimiya tverdogo topliva*. 1998. No. 1. P. 89—100.
4. Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000 C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. No. 19. P. 5887—5904. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77.
5. Ohlhorst C.W., Vaughn W.L., Lewis R.K., Milhoan J.D. Arc jet results on candidate high temperature coatings for NASA's NGLT refractory composite leading edge task. APS-II-77, JANNAF 27th Airbreathing Propulsion Meeting. Colorado Springs, CO. December 1-5, 2003.
6. Ohlhorst C.W., Vaughn W.L., Daryabeigi K., Lewis R.K., Rodriguez A.C., Milhoan J.D., Koenig J.R. Emissivity results on high temperature coatings for refractory composite materials. 29th International Thermal Conductivity Conference (ITCC) and 17th International Expansion Symposium. Birmingham, AL. Jun 24—27, 2007.
7. Yang Ya-zheng, Yang Jia-ling, Fang Dai-ning. Research progress on thermal protection materials and structures of hypersonic vehicles. *Appl. Math. Mech.* 2008. Vol. 29. No. 1. P. 51—60. DOI: 10.1007/s10483-008-0107-1.
8. Tkachenko L.A., Shaulov A.Yu., Berlin A.A. High-temperature protective coatings for carbon fibers. *Inorg. Mater.* 2012. Vol. 48. No. 3. P. 213—221. DOI: 10.1134/S0020168512030168.
9. Zmij V.I., Rudenkyi S.G., Shepelev A.G. Complex protective coatings for graphite and carbon-carbon composite materials. *Mater. Sci. Appl.* 2015. Vol. 6. No. 10. P. 879—888. DOI: 10.4236/msa.2015.610090.

10. Lebedev P.D., Smolin A.G., Terentieva V.S., Holodkov N.V. Rabotosposobnost' materialov s pokrytiyami v vysokoehntal'piynyh okislitel'nyh gazovyh potokah [The functionality of coated materials in high-enthalpy oxidizing gas flows]. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Metally*. 1988. No. 5. P. 157–164.
11. Nikitin P.V. Teplovaya zashhita [Thermal protection]. Moscow: MAI, 2006.
12. Kurziner R.I. Reaktivnye dvigateli dlya bol'shih sverkhvukovykh skorostey poleta. Osnovy teorii [Jet engines for strongly supersonic flight velocities. Fundamentals of theory]. Moscow: Mashinostroenie, 1977.
13. Kovalev V.L. Geterogennyye kataliticheskiye protsessy v aehrotermodynamike [Heterogeneous catalytic processes in aerothermodynamics]. Moscow: Fizmatlit, 2002.
14. Appen A.A. Temperaturoustoichivyye neorganicheskiye pokrytiya [Temperature stable inorganic coatings]. Leningrad: Khimiya, 1976.
15. Curry D.M., Rochelle W.C., Chao D.C., Ting P.C. Space shuttle orbiter nose cap thermal analysis. *AIAA Paper* 86-0388. 1986. DOI: 10.2514/6.1986-388.
16. Jacobson N.S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1993. Vol. 76. No. 1. P. 3–28. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03684.x.
17. Brad L. Kirkwood, Elizabeth M. W. Pincha. Silica-enriched protective coating for hypersonic flight vehicles, and method of applying same, including field repair: Pat. 5431961 (USA). 1995.
18. Antonova E.A., Gorbatova G.N., Sazonova M.V., Goryachkovskiy Yu.G., Voshhankin A.N., Konokotin V.V., Kostikov V.I., Kravetskiy G.A., Shurshakov A.N. Sostav dlya naneseniya zashhitnogo pokrytiya na uglerodnye izdeliya [Composition for applying a protective coating on the carbon products]: Pat. 2069208 (RF). 1996.
19. Verzhbitskaia T.M., Leipunskii I.O., Malkin A.I. Izucheniye protsessov degradatsii zashchitnykh pokrytii dlia uglerod-uglerodnykh kompozitsionnykh materialov [Study of degradation of protection coating degradation for carbon-carbon composite materials]. *Izvestiya Akademii nauk. Energetika*. 1996. No. 6. P. 50–62.
20. Rodionova V.V., Kravetskiy G.A., Shestakova N.M., Kuznetsov A.V., Kostikov V.I., Demin A.V. Sposob polucheniya zashhitnykh pokrytij na materialah i izdeliyah s uglerodsoderzhashhey os-novoy [Producing method of protective coatings on carbon containing materials and products]: Pat. 2082694 (RF). 1997.
21. Anatoliy Bondar, Hans Leo Lukas. Mo—Si—Ti (Molybdenum—silicon—titanium). *Landolt-Börnstein. Group IV: Physical Chemistry*. 2006. Vol. 11A4. P. 385–405. DOI: 10.1007/11008514_34.
22. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE). Ternary system Cr—Si—Ti. *Landolt-Börnstein. Group IV: Physical Chemistry*. 2015. Vol. 19C2. P. 88–94. DOI: 10.1007/978-3-540-88154-4_12.
23. Terentieva V.S. Razrabotka mnogofunktsional'nykh zashchitnykh pokrytij i tekhnologii naneseniya ih na teplonapryazhennyye ehlementy konstruktsij GPVRD i GLA [Multi-function protective coatings' design and technology of their deposition on heat-loaded structural elements of hypersonic ramjets and flying vehicles]: Diss. Dr. Sci. Moscow: MAI, 1990.
24. Frankwicz P.S., Perepezhko J.H. Phase stability of MoSi₂ in the C11b and C40 structures at high temperatures. *Materials Science and Engineering*. 1998. Vol. 246. No. 1-2. P. 199–206. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00747-8.
25. Wei F.G., Kimura Y., Mishima Y. Microstructure and phase stability in MoSi₂—TSi₂ (T = Cr, V, Nb, Ta, Ti) pseudo-binary systems. *Mater. Trans.* 2001. Vol. 42. No. 7. P. 1349–1355. DOI: 10.2320/matertrans.42.1349.
26. Dolzhanskiy Yu.M., Novik F.S., Chemleva T.A. Planirovaniye ehksperimenta pri issledovanii i optimizatsii svoystv splavov [Experiment planning at the study and optimization of alloys' properties]. Moscow: ONTI, 1974.
27. Terentieva V.S., Bogachkova O.P., Goriatcheva E.V. Sposob zashhity zharoprochnykh materialov ot vozdeystviya agressivnykh sred vysokoskorostnykh gazovykh potokov (varianty) [A method of high-temperature materials protection from the impact of aggressive media and jet flows (some variants)]: Pat. 2082824 (RF). 1994.
28. Terentieva V.S., Bogachkova O.P., Goriatcheva E.V. Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting protected products: Pat. 0703883 (EP). 1994.
29. Terentieva V.S., Bogachkova O.P., Goriatcheva E.V. Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting protected products: Pat. 5677060 (US). 1994.
30. Astapov A.N. Razrabotka vysokotemperaturnykh zashchitnykh pokrytij na uglerodsoderzhashchie kompozitsionnyye materialy primenitel'no k osobo-teplonagruzhennym ehlementam konstruktsij aviakosmicheskoy i raketnoy tekhniki [Design of high-temperature protective coatings for carbonic composites of strongly heat-loaded structural elements of aviation and space technics]: Diss. PhD. Moscow: MAI, 2011.
31. Zhestkov B.E. Issledovanie termohimicheskoy ustoychivosti teplozashhitnykh materialov [The research of the thermochemical stability of the heat-protection materials]. *Uchenye zapiski TsAGI*. 2014. Vol. XLV. No. 5. P. 62–77.
32. Zhestkov B.E., Shtapov V.V. Issledovanie sostoyaniya materialov v giperzvukovom potoke plazmy [The research of the materials state in the hypersonic plasma flow]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2016. Vol. 82. No. 12. P. 58–65.
33. Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskiy A.M. et al. Fizicheskiye velichiny: Spravochnik [Physical quantities. Reference book]. Moscow: Energoatomizdat, 1991.