



УДК 55.09.35 + 55.22.23

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-14-34>

Научная статья

Research article



Влияние легирования танталом на структуру и стойкость к высокотемпературному окислению и абляции композиций в системе $ZrB_2(HfB_2)-SiC$. Обзор

А. А. Диденко, А. Н. Астапов[✉], В. С. Терентьева

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
Россия, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4

✉ lexha1985@inbox.ru

Аннотация. Обзор посвящен изучению состояния вопроса в области влияния легирования соединениями тантала на эволюцию структуры, жаростойкость и стойкость к абляции ультравысокотемпературных композиций на основе системы $ZrB_2(HfB_2)-SiC$. Проанализировано влияние содержания первичных фаз на структурно-морфологические особенности образующихся оксидных слоев и эффективность их защитного действия. Показано, что положительный эффект от легирования прежде всего связан с увеличением вязкости и термической устойчивости формирующейся стеклофазы, снижением анионной проводимости, частичной стабилизацией решетки $ZrO_2(HfO_2)$ и образованием на поверхности температуроустойчивых комплексных оксидов типа $Zr_{11}Ta_4O_{32}$ или $Hf_6Ta_2O_{17}$. Установлено, что основными причинами отрицательного влияния легирования являются увеличение доли жидкой фазы, снижение сплошности структуры оксидной пленки в результате повреждения зерен $ZrO_2(HfO_2)$ при окислении TaB_2 или образования значительного количества газов при окислении TaC , а также появление дополнительных каналов для диффузии кислорода при вертикализации плоских частиц $Zr_{11}Ta_4O_{32}$ или $Hf_6Ta_2O_{17}$. Отмечено, что характеристики стойкости к окислению и абляции, а также механизмы, определяющие поведение композиций, неодинаковы для разных легирующих добавок и условий испытаний.

Ключевые слова: ультравысокотемпературная керамика (УВТК), жаростойкость, окисление, стойкость к абляции, оксидная пленка, боросиликатное стекло, тантал, модифицирование

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01476, <https://rscf.ru/project/22-29-01476/>.

Для цитирования: Диденко А.А., Астапов А.Н., Терентьева В.С. Влияние легирования танталом на структуру и стойкость к высокотемпературному окислению и абляции композиций в системе $ZrB_2(HfB_2)-SiC$. Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(2):14–34. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-14-34>

Effects of alloying $ZrB_2(HfB_2)-SiC$ with tantalum on the structure and resistance to high-temperature oxidation and ablation: A review

A. A. Didenko, A. N. Astapov[✉], V. S. Terentieva

Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskoe Shosse, Moscow 125993, Russia

✉ lexxa1985@inbox.ru

Abstract. This review presents a comprehensive analysis of the impact of tantalum alloying on the structure, heat resistance, and ablation resistance of $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$ ultra-high-temperature composites. The influence of the primary phase content on the effects on the structural and morphological features of the oxide layers and their protective efficiency is analyzed. It is shown that alloying positively affects the composite's behavior by enhancing the viscosity and thermal stability of the glass phase, decreasing anionic conductivity, partially stabilizing the $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ lattice, and forming temperature-resistant complex oxides, such as $\text{Zr}_{11}\text{Ta}_4\text{O}_{32}$ or $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ on the surface. It has been established that the alloying can have negative effects, including an increase in the liquid phase content, oxide film discontinuity, $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ grain damage due to TaB_2 oxidation, or a significant amount of gas release due to TaC oxidation, as well as the formation of oxygen diffusion channels during the verticalization of $\text{Zr}_{11}\text{Ta}_4\text{O}_{32}$ or $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ platelets. It is essential to note that the oxidation and ablation resistance, as well as the mechanisms driving composite behavior, differ depending on the alloying compounds and test conditions. Overall, this study sheds light on the role of tantalum alloying in enhancing the performance of $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$ UHTC and highlights the importance of understanding the underlying mechanisms that govern their behavior.

Keywords: ultrahigh-temperature ceramics (UHTC), heat resistance, oxidation, ablation resistance, oxide film, borosilicate glass, tantalum, alloying

Acknowledgements: This study is supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-29-01476, <https://rscf.ru/project/22-29-01476/>.

For citation: Didenko A.A., Astapov A.N., Terentieva V.S. Effects of alloying $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$ with tantalum on the structure and resistance to high-temperature oxidation and ablation: A review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(2):14–34. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-14-34>

Введение

Ультравысокотемпературные керамики (УВТК) и композиции на их основе в настоящее время являются одними из наиболее распространенных объектов исследования благодаря все более возрастающему интересу к материалам, работающим в экстремальных условиях [1–6]. Поиск эффективных составов, обеспечивающих работоспособность изделий из них, представляет собой актуальную проблему современного материаловедения. Материалы УВТК на основе диборидов циркония или гафния, характеризующиеся превосходными термомеханическими свойствами, высокой тугоплавкостью, а также хорошей стойкостью к окислению при введении SiC в качестве легирующего компонента, признаны перспективными для применения в условиях сверхвысоких температур ($>2000^\circ\text{C}$) в атмосфере, содержащей, в том числе, и атомарный кислород [4; 5]. Их жаростойкость связана с формированием гетерогенной структуры, включающей тугоплавкий кристаллический оксидный каркас и вязкотекучее боросиликатное стекло. Подобная архитектура в ходе многочисленных исследований продемонстрировала эффективную работоспособность в условиях воздействия скоростных высокоэнтальпийных потоков, поэтому при дальнейших разработках целесообразно использование указанного подхода [7].

Тем не менее работы по модификации составов УВТК на основе $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$ непрерывно ведутся, поскольку в кристаллической решетке тугоплавких оксидов ZrO_2 или HfO_2 , формирующихся при окислении в условиях пониженного парциального давления

кислорода, а также при модифицировании катионами более низкой валентности (например, Y^{3+} , La^{3+}), образуются кислородные вакансии, обеспечивающие быстрый перенос анионов через оксидную пленку [8]. Другой проблемой ZrO_2 и HfO_2 является полиморфизм – при высоких температурах оксиды имеют тетрагональную или кубическую решетку, которая при охлаждении превращается в моноклинную, приводя к объемному расширению. Это фазовое превращение в сочетании с высоким коэффициентом теплового расширения и низкой теплопроводностью оксидов может легко привести к растрескиванию и отслаиванию, особенно в условиях термоциклирования [8].

Для решения отмеченных проблем применяется модифицирование оксидной пленки катионами с более высокой валентностью, например Ta^{5+} или Nb^{5+} , что приводит к избытку анионов в решетке и повышает адгезию пленки в результате фазовой стабилизации. Кроме того, несмешиваемость оксидов Ta_2O_5 или Nb_2O_5 с боросиликатным стеклом обуславливает разделение фаз в поверхностном слое [8], что способствует увеличению вязкости и термической устойчивости стекла. Модифицирование танталом более предпочтительно по причине существенно меньших парциальных давлений парогазовых компонентов над Ta_2O_5 в сравнении с Nb_2O_5 при высоких и сверхвысоких рабочих температурах. При этом тантал может вводиться в виде элемента, борида, силицида или карбида, некоторые свойства которых приведены в табл. 1.

Настоящий обзор имеет целью проведение анализа выполненных к настоящему моменту исследований по влиянию соединений тантала на структуру

Таблица 1. Свойства Ta-содержащих соединений [9–14]

Table 1. Ta composition properties [9–14]

Показатель	Ta	TaB ₂	TaB	TaSi ₂	Ta ₅ Si ₃	TaC
Плотность, г/см ³	16,40–16,65	11,20–12,62	14,00–14,29	8,80–9,14	12,50–13,06	14,30–14,80
Температура плавления, °C	2996–3020	3037–3200	2040–3090	2040–2299	2499–2550	3800–3880
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ /K	6,3–6,6	8,2–8,8	–	7,4–8,5	–	6,64–8,4
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·K)	140,00	237,55	246,85	–	–	190,00
Теплопроводность, Вт/(м·K)	57,5	10,9–16,0	–	37,0	–	22,2

и поведение в окислительной атмосфере материалов на основе ZrB₂(HfB₂)–SiC, а также выявление механизмов их воздействия на стойкость к окислению и абляции. В работе рассмотрены различные типы материалов – объемные УВТК, жаростойкие покрытия на основе УВТК на графите и углерод-углеродных композиционных материалах (УУКМ), а также углерод-керамические композиционные материалы (УККМ) с матрицей на базе УВТК.

1. Объемные ультравысокотемпературные керамики ZrB₂(HfB₂)–SiC, легированные соединениями тантала

УВТК на основе диборидов циркония и гафния, легированные SiC, в окислительных средах приобретают слоистую структуру, включающую непрерывный стеклообразный слой, подслоя на базе тугоплавких оксидов ZrO₂ и HfO₂ с жаростойкими частицами ZrSiO₄ и HfSiO₄ соответственно, слой из ZrB₂ и HfB₂, обедненный по SiC, и слой непрореагировавшей керамики [15–17]. Однако при температурах выше температуры плавления диоксида кремния (1723 °C [18]) интенсифицируются процессы испарения и механического уноса стеклофазы под воздействием скоростных потоков [19]. Легирование соединениями тантала рассматривается прежде всего в контексте повышения стойкости УВТК к окислению. Большая часть исследований действительно подтверждают положительное влияние Ta на окислительное поведение таких керамик, но результаты в значительной степени зависят от условий проведения испытаний.

1.1. Влияние боридов тантала на структуру и стойкость к окислению ZrB₂–SiC

Система Ta–B включает пять промежуточных фаз – TaB₂, Ta₃B₄, TaB, Ta₂B и Ta₃B; из них лишь

TaB и TaB₂ стабильны от комнатной температуры до точки плавления [14] и могут быть потенциально полезны в качестве легирующих компонентов для высокотемпературных применений в УВТК. Так, в работе [20] показано, что модифицирование керамики ZrB₂–SiC диборидом тантала (10 мол. %) обеспечило значительное повышение стойкости к окислению при 1300 °C – толщина оксидной пленки на образцах, содержащих TaB₂, была более чем в половину меньше таковой для немодифицированных образцов УВТК. Авторами также сделан вывод, что добавление даже 2 мол. % TaB₂ приводило к значительному улучшению стойкости УВТК к окислению в печи при $t = 1200 \div 1400$ °C в течение 2 ч. При этом морфология формируемой гетерогенной структуры поверхностного слоя типична для спинодального механизма разделения фаз в системе SiO₂–Ta₂O₅ [20]. Однако при $t = 1500$ °C не наблюдалось ярко выраженного положительного влияния добавок TaB₂ на жаростойкость ZrB₂–SiC, что может быть связано с превышением предела смешиваемости в многокомпонентной оксидной системе SiO₂–Ta₂O₅–ZrO₂.

Одной из работ, посвященных исследованию влияния тантала на систему ZrB₂–SiC, является [15], в которой авторы анализировали стойкость к окислению керамического композита (Zr_{0,7}Ta_{0,3})B₂, содержащего 30 об. % SiC, при температурах до 1500 °C и низком парциальном давлении кислорода (~10⁻⁸ Па). Прирост массы Ta-содержащих образцов, связанный главным образом с окислением ZrB₂ и TaB₂ до ZrO₂ и Ta₂O₅, наблюдался начиная с 1000 °C, что выше температуры начала окисления УВТК без добавления Ta (800 °C). Улучшение стойкости к окислению во всем диапазоне оцениваемых температур при добавлении TaB₂ авторы отнесли прежде всего к образованию менее пористого оксидного подслоя под пленкой на основе SiO₂, что объяснялось высокой вязкостью жидкой фазы в системе SiO₂–Ta₂O₅, менее уязвимой для капиллярного подъема (апвеллинга) в аморфный поверхностный слой [15; 21]. Кроме того, отмечено снижение размеров частиц (Zr_{0,7}Ta_{0,3})B₂, а также повышение модуля упругости, твердости и вязкости разрушения УВТК.

В работе [22] исследована стойкость к окислению в температурном диапазоне 1200–1500 °C УВТК состава $\text{ZrB}_2\text{--B}_4\text{C--SiC--TaB}_2$, содержащей B_4C в качестве спекающей добавки [21]. Увеличение концентрации TaB_2 с 3,32 до 16,61 мол. % в составе керамики показало умеренное улучшение жаростойкости при $t = 1200$ и 1400 °C. При $t = 1500$ °C небольшие (3,32 мол. %) количества TaB_2 также улучшали стойкость к окислению [22]. Легирование TaB_2 привело к уменьшению толщины оксидных подслоев, но не оказало существенного влияния на толщину аморфного поверхностного слоя. Рост жаростойкости авторы объясняли лучшей герметизацией оксидных подслоев за счет разветвления их микроструктуры в результате образования дисперсных частиц TaC (термодинамически возможный продукт реакции окисления TaB_2 и SiC) [22] и увеличения поверхности, смачиваемой жидкой фазой. Это способствовало снижению апвеллинга стеклофазы в поверхностный слой [23]. Повышение концентрации TaB_2 привело к снижению стойкости к окислению при $t = 1500$ °C (ускорению прироста массы через 60 и 120 мин для 16,61 и 13,29 мол. % TaB_2 соответственно) [22] за счет облегчения растворения и осаждения диоксида циркония в стекловидном поверхностном слое [20].

Окислительное поведение УВТК состава $\text{ZrB}_2\text{--B}_4\text{C--SiC--TaB}_2$, содержащей 3,32 мол. % TaB_2 , было также исследовано в температурном интервале 1500–1900 °C [23]. Образцы после окисления содержали более тонкие оксидные пассивирующие слои, чем в случае без добавок TaB_2 , и характеризовались высокой стойкостью к окислению.

Влияние моноборида TaB на окислительное поведение УВТК на основе $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ было исследовано при $t = 1800$ °C [24]. Модифицирование Ta оказало большое влияние на стойкость к окислению за счет эволюции структуры оксидной пленки и пути переноса кислорода в процессе воздействия. Однако влияние этой добавки на окислительную стойкость УВТК значительно отличается от такового при более низких температурах. Так, керамика, легированная TaB , показала самые низкие показатели жаростойкости при $t = 1800$ °C в ряду добавок CrB_2 , HfB_2 и TaB [24].

1.2. Структура и окислительная стойкость $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$ при добавлении карбидов тантала

Карбид тантала, обладающий одной из самых высоких температур плавления, также может рассматриваться в качестве модифицирующей добавки [25], повышающей стойкость к окислению керамик $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ и $\text{HfB}_2\text{--SiC}$. Однако в работе [26] было обнаружено, что добавление 20 об. % TaC к УВТК

состава $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ неэффективно для повышения ее жаростойкости – окисление образцов, содержащих TaC , при $t = 1627$ °C происходило с образованием негазоплотной пленки, предположительно из-за пористой микроструктуры, образующейся при выделении CO и/или CO_2 в процессе окисления.

Анализ окислительного поведения УВТК состава $\text{ZrB}_2\text{--SiC--TaC}$ с различным содержанием TaC (10 и 30 об. %) в интервале $t = 1200\div 1500$ °C позволил заключить [27], что низкие концентрации TaC приводят к ускорению процессов окисления в сравнении с $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ (скорость окисления при $t = 1500$ °C увеличилась в 8 раз). В то же время высокие концентрации TaC значительно улучшали стойкость керамики к окислению на воздухе. Так, образец, содержащий 30 об. % TaC , продемонстрировал в тех же условиях скорость окисления, вдвое меньшую по сравнению с исходной керамикой. На поверхности окисленных УВТК, содержащих TaC , наблюдались многослойные оксидные пленки, включающие [27]:

- 1) тонкий верхний слой диоксида кремния;
- 2) слой, представленный смесью фаз $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ (10 об. % TaC) и $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--ZrSiO}_4$ (30 об. % TaC);
- 3) слой с высоким содержанием Ta_2O_5 .

Показательно, что в УВТК с низкой концентрацией TaC эти слои были пористыми (в отличие от образцов с высокой долей TaC , где все три оксидных слоя имели высокую сплошность), а толщина оксидной пленки после окисления при $t = 1500$ °C в течение 10 ч составила 850 мкм (против 140 мкм для $\text{ZrB}_2\text{--SiC--30 об. % TaC}$ и 440 мкм для $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$).

Эксперименты по повторному окислению тех же образцов при $t = 1500$ °C показали, что окислительное поведение исследуемых материалов может включать другие управляющие механизмы, а не только диффузию кислорода внутрь. Так, катионы, диффундирующие из керамик в оксиды, по мнению авторов [27], изначально также участвуют в процессах массопереноса: окисление $\text{ZrB}_2\text{--SiC--10 об. % TaC}$ контролируется диффузией тантала наружу, приводящей к быстрому формированию пористой структуры, в то время как окислительное поведение $\text{ZrB}_2\text{--SiC--30 об. % TaC}$ контролируется диффузией кремния наружу, что обеспечивает образование плотного слоя SiO_2 и значительной доли жаростойкой фазы ZrSiO_4 .

Керамика состава $\text{ZrB}_2\text{--20 об. % SiC}$ с добавлением 5 об. % TaC [28] также продемонстрировала многослойную структуру после окисления при $t = 1400$ °C. Отчетливо наблюдались четыре слоя материала, вступивших в реакцию с кислородом:

- 1) тонкий верхний слой диоксида кремния, включающий Ta_2O_5 ;
- 2) слой на основе фаз ZrO_2 , ZrSiO_4 и SiO_2 ;

- 3) слой, обогащенный ZrO_2 и обедненный по SiC ;
- 4) обедненный по ZrB_2 слой, содержащий SiO_2 и Ta_2O_5 .

Оксидная пленка окисленного при $t = 1700^\circ C$ материала аналогичного состава была представлена фазами ZrO_2 , Ta_2O_5 , SiO_2 и $ZrSiO_4$ [28]. Из этого следует, что все компоненты УВТК, включая исходные ZrB_2 , SiC и TaC , а также сформированные *in-situ* фазы ZrC и $TaSi_2$, были окислены в процессе высоко-температурного воздействия.

Авторами работы [29] предлагалось использование в качестве модифицирующей добавки для УВТК системы HfB_2-SiC сложного карбида Ta_4HfC_5 (5, 10, 15 об. %), введение которого предотвращало рост зерен HfB_2 , что положительно влияло на механические характеристики керамического материала (кроме того, и сама фаза Ta_4HfC_5 являлась нанодисперсной). Анализ термогравиметрического поведения полученных керамик при нагревании в токе воздуха до температуры $1400^\circ C$ показал, что с повышением содержания Ta_4HfC_5 в составе УВТК возрастал прирост массы образцов в результате окисления. Полученные материалы проявляли большую чувствительность к кислороду по сравнению с HfB_2-SiC , что объяснялось высокой реакционной способностью нанокристаллических сверхтугоплавких карбидов Ta_4HfC_5 и значительной пористостью образцов. Микроструктура окисленной поверхности образцов зависела от содержания Ta_4HfC_5 ; наиболее выделялись УВТК с добавлением 15 об. % сложного карбида – на поверхности слоя боросиликатного стекла наблюдалась самоорганизация волокон монооксида кремния в упорядоченные иерархические 3D-наноструктуры.

В работе [30] УВТК состава HfB_2-30 об. % $SiC-10$ об. % Ta_4HfC_5 подвергалась воздействию высокотемпературной воздушной струи в течение 2000 с в условиях постепенного увеличения анодной мощности плазматрона с 30 до 70 кВт и теплового потока с 363 до 779 Вт/см². Отличительной особенностью поведения керамики при нагреве являлось снижение радиационно-равновесной температуры ее поверхности по сравнению с базовым материалом HfB_2-30 об. % SiC при тех же условиях эксперимента. Это, по предположению самих авторов, связано с повышением теплопроводности керамики при легировании нанодисперсным карбидом Ta_4HfC_5 . Оксид тантала, образующийся при окислении Ta_4HfC_5 , участвовал в формировании орторомбического комплексного оксида $Hf_6Ta_2O_{17}$, обладающего фазовой стабильностью вплоть до перитектического распада при $t \sim 2250^\circ C$ [31], а также входил в состав силикатного стекла [30]. Совокупность более низкой температуры поверхности и пониженного давления паров над расплавом $SiO_2-Ta_2O_5$ (общее давле-

ние пара при $t = 1827^\circ C$ над SiO_2 (в основном SiO) и Ta_2O_5 (TaO_2 и TaO) составляло $9,48 \cdot 10^{-5}$ и $7 \cdot 10^{-7}$ атм соответственно [30]) определила снижение скорости испарения с поверхности стекловидного слоя. Поэтому при достижении поверхностью температуры $\sim 1750-1850^\circ C$ даже при максимальном тепловом потоке не наблюдалось «температурного скачка», характерного для композиций $HfB_2(ZrB_2)-SiC$ [32].

1.3. Влияние силицидов тантала на структуру и стойкость к окислению $ZrB_2(HfB_2)-SiC$

Силициды тантала обладают высокой тугоплавкостью (температура плавления $>2000^\circ C$ [9; 11]), могут использоваться в качестве добавок для спекания [33–35] и служить дополнительным источником кремния [36; 37], обеспечивающим формирование защитного силикатного стекла на поверхности УВТК. В работе [21] добавление 6,6 мол. % $TaSi_2$ к системе ZrB_2-B_4C-SiC обеспечило большую стойкость к окислению в температурном интервале $1200-1400^\circ C$ по сравнению с TaB_2 , поскольку вклад в формирование защитного поверхностного стекла с фазовым разделением вносят как Ta , так и дополнительный Si , окисление которого увеличило количество и изменило состав жидкой фазы. Однако при $t = 1500^\circ C$ дисилицид тантала оказывал противоположный эффект – рост концентрации $TaSi_2$ свыше 3,32 мол. % привел к ухудшению жаростойкости, хотя и не столь сильному, как при увеличении содержания TaB_2 . Тем не менее в случае низких концентраций (3,3 мол. %) TaB_2 более эффективен по сравнению с $TaSi_2$ при $t = 1500^\circ C$ [22], а наименьший прирост массы во всем диапазоне оцениваемых температур продемонстрировал состав, включающий смесь TaB_2 и $TaSi_2$ (3,4 и 3,3 мол. % соответственно) [21].

Добавление $TaSi_2$ значительно улучшало относительную плотность, стойкость к тепловому удару и противоокислительные свойства ZrB_2-SiC при $t = 1000-1600^\circ C$ [38]. Изменение удельного веса во всем диапазоне температур теплового удара для образцов, содержащих $TaSi_2$, было значительно меньше, чем у исходных образцов: при $t = 1600^\circ C$ масса композиции ZrB_2-5 мас. % $SiC-15$ мас. % $TaSi_2$ изменилась на 0,68 %, в то время как ZrB_2-5 мас. % SiC – на 1,6 %. Причем показатели изменения веса уменьшались с увеличением содержания $TaSi_2$ [38].

Было обнаружено [39], что введение 5 об. % $TaSi_2$ в УВТК состава ZrB_2-20 об. % SiC недостаточно для фазового разделения в стекле и повышения стойкости к окислению в неподвижном воздухе при $t = 1627^\circ C$, в то время как состав с концентрацией 20 об. % $TaSi_2$ продемонстрировал улучшение окис-

лительных свойств по сравнению с исходным материалом. Так, толщина оксидной пленки на образце ZrB_2 -20 об. % SiC-20 об. % TaSi₂ уменьшилась примерно в 10 раз по сравнению с базовой керамикой, а внешний вид поверхности свидетельствовал о несмешиваемости фаз в стекле [8; 26]. Однако в более экстремальных условиях (выдержка в течение 50 мин в неподвижном воздухе при $t = 1927^\circ\text{C}$) керамика с концентрацией 20 об. % TaSi₂ показала меньшую жаростойкость по сравнению с материалом без добавки в результате образования значительного количества жидкой фазы [26]. Попытки ограничить ее долю за счет снижения содержания TaSi₂ до 5 об. % не увенчались успехом. Количество жидкой фазы действительно падало по сравнению с композицией ZrB_2 -20 об. % SiC-20 об. % TaSi₂, однако ее доля по-прежнему оставалась значительной [39]. Был сделан вывод, что использование TaSi₂ ограничено для применения при $t = 1927^\circ\text{C}$ по ряду причин:

- 1) TaSi₂ нестабилен в матрице по отношению к ZrB_2 ;
- 2) TaSi₂ активно окисляется в присутствии SiC с образованием TaC и газообразного монооксида SiO, оставляя пустоты в подложке;
- 3) в процессе окисления тантал растворяется в ZrO_2 в количестве 1,3 ат. % или менее, т.е. легирование диоксида циркония *in situ* для снижения скорости переноса кислорода через него ограничено;
- 4) в процессе окисления формируются оксидоридная, силикатная и цирконатная фазы, что приводит к образованию большого количества жидкой фазы и плохой стойкости к окислению.

В работе [40] также наблюдали повышение стойкости к окислению УВТК состава ZrB_2 -20 об. % SiC-20 об. % TaSi₂ до 1900°C и ее снижение при более высоких температурах (жаростойкость изучали при $t = 1200\div 2300^\circ\text{C}$ в средах воздуха и водяного пара).

Что касается керамики на основе диборида гафния, стойкость к окислению композиции HfB_2 -20 об. % SiC на воздухе при $t = 1627^\circ\text{C}$ ухудшилась при добавлении 20 об. % TaSi₂ [26]. Аналогичные результаты приведены и в [35] – УВТК состава HfB_2 -30 об. % SiC-2 об. % TaSi₂, полученные методами горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС), продемонстрировали ухудшение жаростойких свойств на воздухе в интервале $t = 1450\div 1650^\circ\text{C}$ по сравнению с материалами без TaSi₂. Микроструктура окисленных образцов характеризовалась наличием оксидной пленки слоистого строения, толщина которой увеличивалась с возрастанием температуры. Интересным является тот факт, что прирост массы УВТК, синтезированных методом ИПС, был ниже, чем у образцов, полученных ГП, что свидетельствует о более высокой устойчивости к окислению первых [35].

1.4. Использование металлического тантала для управления структурой и окислительной стойкостью ZrB_2 -SiC

Тантал в виде металлической добавки также представляет интерес, поскольку может быть использован для снижения температуры спекания, а также улучшения обрабатываемости, уплотнения, механических и термических свойств ZrB_2 -SiC [41–43]. Авторами [44; 45] продемонстрировано, что УВТК составов ZrB_2 -20 об. % SiC-(2,5–10) мас. % Ta имели структуру на основе ядер ZrB_2 в оболочках из $(Zr, Ta)B_2$, а также содержали фазы SiC, ZrO_2 и $(Zr, Ta)C$ на границах раздела между зернами ZrB_2 . Показано, что тантал растворяется в матрице ZrB_2 , образуя в качестве оболочки фазу твердого раствора [41]. Подобная структура наблюдалась также в исследованиях [33; 37; 46]. Легирование танталом оказало положительное влияние на жаростойкость образца ZrB_2 -20 об. % SiC [44] – с увеличением доли Ta удельный вес и толщина оксидного слоя керамик после изотермического окисления при $t = 1500^\circ\text{C}$ в течение 10 ч на воздухе уменьшались: от 22,91 до 18,77 мг/см² и от 401 до 195 мкм соответственно. Аналогичная тенденция наблюдалась и при $t = 1600^\circ\text{C}$ (табл. 2) [45].

Микроструктура поперечного сечения окисленных при $t = 1500$ и 1600°C образцов ZrB_2 -SiC-Ta включала три слоя:

- 1) толстый плотный внешний слой на основе SiO₂;
- 2) промежуточный подслоя из ZrO_2 ;
- 3) слой на базе ZrB_2 , обедненный по SiC.

Фазовый состав после окисления был представлен кристаллическими фазами ZrO_2 , $Zr_{2,75}TaO_8$ и аморфным кремнеземом SiO₂ [44; 45]. Образование фазы $Zr_{2,75}TaO_8$ считается термодинамически осуществимым при $t = 1500^\circ\text{C}$, причем увеличение концентрации Ta в составе керамик приводило к повышению ее доли, что обеспечивало увеличение вязкости стеклофазы, а соответственно, и стойкости к окислению [45]. С ростом содержания Ta также наблюдалось уменьшение толщины обедненного по SiC слоя, что связано с защитным поведением верхнего пассивирующего слоя на основе SiO₂, модифицированного танталом [45].

Считается, что наличие обедненного по SiC слоя снижает общую стойкость к окислению керамик на основе ZrB_2 . Тем не менее для композиции ZrB_2 -20 об. % SiC-10 мас. % Ta со сформированным после изотермического окисления при $t = 1600^\circ\text{C}$ в течение 10 ч на воздухе слоем, обедненным по SiC, признаков каких-либо дефектов на поверхности не наблюдалось, и УВТК продемонстрировала сравнимый прирост массы и значительно меньшую толщину проникновения кислорода (255 против 476 мкм), чем у состава ZrB_2 -20 об. % SiC-10 об. % Si₃N₄, в струк-

Таблица 2. Характеристики окислительной стойкости керамик на основе $ZrB_2(HfB_2)-SiC$, модифицированных танталом и его соединениями

Table 2. Oxidation resistance of $ZrB_2(HfB_2)-SiC$ alloyed with Ta and Ta compounds

Композиция, об. %	Способ (условия) получения	Параметры окисления			Фазовый состав после окисления	Толщина реакционного слоя, мкм	Изменение массы, мг/см ²	Лит. источник
		t , °C	Время, мин	Тип эксперимента и дополнительные условия				
$ZrB_2-20SiC + 2,5 \text{ мас. \% Ta}$	ИПС (1900 °C, 50 МПа, 3 мин)	1500	600	Печь, неподвижный воздух	SiO_2 , ZrO_2 , $Zr_{2,75}TaO_8$	401	22,91	[44]
		1600				320	21,04	[45]
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 3,3 \text{ мол. \% TaSi}_2$	Спекание (2000 °C, Ar, 1 ч)	1500	240	ТГА, воздух (0,1 л/мин)	$m,o-ZrO_2$, TaC	~9	~7,9	[22]
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 3,3 \text{ мол. \% TaB}_2$	ГИП (1800 °C, 207 МПа, 30 мин)					~24	~5,7	
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 3,3 \text{ мол. \% TaB}_2$	Спекание (2100 °C, Ar, 1 ч) ГИП (1800 °C, 207 МПа, 30 мин)	1600	75	ТГА, воздух (0,1 л/мин)	$Zr_xTa_{1-x}B_2$, ZrC(следы)	~166	~5,9	[23]
		1700	90			~395	~6,8	
		1800	85			~416	~11	
		1900	85			—	~15	
$ZrB_2-25SiC + 5 \text{ мол. \% TaB}_2$	ГП (2100 °C, 20 МПа, 30 мин)	1400	120	Печь, неподвижный воздух	—	—	~4,6	[20]
$ZrB_2-20SiC-5TaC$	ГП (1850 °C, 40 МПа, 60 мин)	1400	600	Печь, неподвижный воздух	SiO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , $ZrSiO_4$	~65	—	[28]
$ZrB_2-20SiC + 5 \text{ мас. \% Ta}$	ИПС (1900 °C, 50 МПа, 3 мин)	1500	600	Печь, неподвижный воздух	SiO_2 , ZrO_2 , $Zr_{2,75}TaO_8$	384	19,15	[44]
		1600				303	17,45	[45]
$ZrB_2-20SiC-5TaSi_2$	ГП (1750 °C, 69 МПа, 2 ч)	1627	100	Печь нижней загрузки, неподвижный воздух	$m,c-ZrO_2$	—	~5,1	[39]
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 6,6 \text{ мол. \% TaB}_2$	Спекание (2000 °C, Ar, 1 ч)	1460	—	ТГА, воздух (0,1 л/мин)	$ZrB_2-TaB_2(ss)$, ZrO_2 , TaC, TaO (следы)	~25	~2,6	[21]
$ZrB_2-5,6B_4C-28SiC + 6,7 \text{ мол. \% TaSi}_2$	ГИП (1800 °C, 207 МПа, 30 мин)					—	~1,0	
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 6,7 \text{ мол. \% TaB}_2$	Спекание (2000 °C, Ar, 1 ч) ГИП (1800 °C, 207 МПа, 30 мин)	1500	240	ТГА, воздух (0,1 л/мин)	$m,o-ZrO_2$, TaC	~42	~13,2	[22]
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 6,7 \text{ мол. \% TaSi}_2$					$m,o-ZrO_2$, TaC, $ZrB_2-TaB_2(ss)$	~10,7	~8,1	
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 10 \text{ мол. \% TaB}_2$					$m,o-ZrO_2$, TaC	~45	~17,5	
$ZrB_2-5,6B_4C-27,9SiC + 10 \text{ мол. \% TaSi}_2$					$m,o-ZrO_2$, TaC, $ZrB_2-TaB_2(ss)$	~13	~10	

Таблица 2. Характеристики окислительной стойкости керамик на основе $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC, модифицированных танталом и его соединениями (продолжение)Table 2. Oxidation resistance of $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC alloyed with Ta and Ta compounds (Continuation)

Композиция, об. %	Способ (условия) получения	Параметры окисления			Фазовый состав после окисления	Толщина реакционного слоя, мкм	Изменение массы, мг/см ²	Лит. источ- ник
		t, °C	Время, мин	Тип экспери- мента и допол- нительные условия				
ZrB ₂ -25SiC + 10 мол. % TaB ₂	ГП (2100 °C, 20 МПа, 30 мин)	1400	300	ТГА, смесь Ar/ O ₂ (125 см ³ /мин)	ZrO ₂ , Zr _{2,75} TaO ₈	~50	–	[20]
ZrB ₂ -20SiC + 10 мас. % Ta	ИПС (1900 °C, 50 МПа, 3 мин)	1500	600	Печь, непод- вижный воздух	SiO ₂ , ZrO ₂ , Zr _{2,75} TaO ₈	195	18,77	[44]
ZrB ₂ -20SiC- 10TaC	ГП (1800 °C, 28 МПа, 1 ч)	1500	600	Печь, нагрев/ охлаждение Ar, окисление воздух (10 мл/мин)	ZrO ₂ , Ta ₂ O ₅	850	~58	[27]
ZrB ₂ -20SiC + 10 мас. % Ta	ИПС (1900 °C, 50 МПа, 3 мин)	1600	600	Печь, непод- вижный воздух	SiO ₂ , ZrO ₂ , Zr _{2,75} TaO ₈	255	16,65	[41; 45]
ZrB ₂ -20SiC- 10TaB	ГП (2000 °C, 30 МПа, 1 ч)	1800	60	Печь нижней загрузки, неподвижный воздух	–	–	~68	[24]
ZrB ₂ -5,6B ₄ C- 27,9SiC + 13,3 мол. % TaB ₂	Спекание (2000 °C, Ar, 1 ч) ГИП (1800 °C, 207 МПа, 30 мин)	1460	–	ТГА, воздух (0,1 л/мин)	ZrB ₂ - TaB ₂ (ss), ZrO ₂ , TaC	–	~0,9	[21]
ZrB ₂ -5,6B ₄ C- 27,9SiC + 13,3 мол. % TaB ₂		1500	240		<i>m,o</i> -ZrO ₂ , TaC, TaB ₂	~67	~23,1	[22]
ZrB ₂ -5,6B ₄ C- 27,9SiC + 13,3 мол. % TaSi ₂						~12,5	~11,6	
ZrB ₂ -5SiC + 15 мас. % TaSi ₂	ИПС (1700 °C, 50 МПа, 10 мин)	1600	–	Thermal shock test	ZrB ₂ , ZrO ₂ , Zr-Ta-B, Zr-Ta-O	–	0,68 %	[38]
ZrB ₂ -20SiC- 20TaC	ГП (2000 °C, 69 МПа, 2 ч)	1627	100	Печь нижней загрузки, неподвижный воздух	<i>t,m</i> -ZrO ₂	–	~21	[26]
ZrB ₂ -20SiC- 20TaSi ₂	ГП (1600 °C, 69 МПа, 2 ч)	1627	100	Печь нижней загрузки, неподвижный воздух	<i>m,c</i> -ZrO ₂ , SiO ₂	–	~0,8	[8; 26]
(Zr _{0,7} Ta _{0,3})B ₂ - 30SiC	ГП (1800 °C, Ar, 32 МПа, 2 ч)	1500	60	Печь, смесь СО и 2000 ppm СО ₂ (~10 ⁻⁸ Па)	–	10,1±1,2	–	[15]
			600		–	72,3±2,8	–	
			300		–	–	~0,3	
ZrB ₂ -20SiC- 30TaC	ГП (1800 °C, 28 МПа, 1 ч)	1500	600	Печь, нагрев/ охлаждение Ar, окисление воздух (10 мл/мин)	ZrSiO ₄ , Ta ₂ O ₅ , ZrO ₂ , SiO ₂	140	~13	[27]

Таблица 2. Характеристики окислительной стойкости керамик на основе $ZrB_2(HfB_2)-SiC$, модифицированных танталом и его соединениями (окончание)

Table 2. Oxidation resistance of $ZrB_2(HfB_2)-SiC$ alloyed with Ta and Ta compounds (Completion)

Композиция, об. %	Способ (условия) получения	Параметры окисления			Фазовый состав после окисления	Толщина реакционного слоя, мкм	Изменение массы, мг/см ²	Лит. источник
		t, °C	Время, мин	Тип эксперимента и дополнительные условия				
$HfB_2-30SiC-2TaSi_2$	ГП (1900 °C, 42 МПа, 35 мин)	1450	1200	ТГА, сухой воздух (15 см ³ /мин)	–	–	4,1	[35]
		1500	60	Печь, неподвижный воздух	–	–	0,79	
		1650			–	–	6,27	
	ИПС (2100 °C, 30 МПа, 3 мин)	1450	1200	ТГА, сухой воздух (15 см ³ /мин)	–	–	3,3	
		1500	60	Печь, неподвижный воздух	–	–	0,94	
		1650			–	–	2,85	
$(HfB_2-30SiC)-5Ta_4HfC_5$	Реакционное ГП (1800 °C, Ar, 30 МПа, 30 мин)	1400	–	ДСК/ТГА, воздух (250 мл/мин)	$m-HfO_2$, HfB_2	–	2,10 %	[29]
$(HfB_2-30SiC)-10Ta_4HfC_5$		1400	–			–	2,96 %	
$(HfB_2-30SiC)-15Ta_4HfC_5$		779	33,3	Плазматрон, воздух (3,6 г/с)	$m,o-Ta_2O_5$, $o-Hf_6Ta_2O_{17}$	–	5,9 %	[30]
$(HfB_2-30SiC)-20Ta_4HfC_5$		1400	–	ДСК/ТГА, воздух (250 мл/мин)	$m-HfO_2$, HfB_2 , Ta_2O_5	–	3,27 %	[29]
$HfB_2-20SiC-20TaSi_2$	ГП (1700 °C, 69 МПа, 2 ч)	1627	100	Печь нижней загрузки, неподвижный воздух	$m,c-HfO_2$, $HfSiO_4$	–	~2,5	[26]

Обозначения: (ss) – твердый раствор; ГИП – горячее изостатическое прессование; ТГА – термогравиметрический анализ; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

туре которого указанный слой отсутствовал [41]. В целом керамика $ZrB_2-SiC-Ta$ обладает благоприятными прочностными свойствами при повышенных температурах [45] и жаростойкостью ввиду защитного характера формирующейся оксидной пленки. Поэтому можно сделать вывод, что УВТК указанного состава может быть использована для высокотемпературных применений [41].

2. Жаростойкие покрытия на основе композиций $ZrB_2(HfB_2)-SiC$, легированных соединениями тантала, нанесенные на графит и УУКМ

Альтернативным подходом, обеспечивающим возможность использования УВТК для высокотемпературных применений, является их нанесение на

жаропрочные углеродсодержащие композиционные материалы и графит [47–50]. Известно, что керамические покрытия для защиты от окисления углеродсодержащих материалов должны обладать следующими свойствами [11; 51; 52]:

- 1) жаростойкость, проявляющаяся в широком диапазоне температур;
- 2) высокие адгезионные показатели и совместимость с материалом основы;
- 3) сплошность структуры и газоплотность формирующейся оксидной пленки для обеспечения устойчивости к эрозии и ограничения диффузии кислорода к подложке;
- 4) самозалечивание случайных дефектов материалом покрытия;
- 5) технологичность с высокой степенью воспроизводимости результатов и возможностью ремонта и нанесения слоев регулируемой толщины.

Многослойные керамические покрытия на основе диборидов переходных металлов и карбида кремния являются эффективными для повышения стойкости к окислению углеродсодержащих композитов благодаря предотвращению проникновения кислорода к подложке за счет образования слоя силикатного стекла на поверхности и подслоя на основе тугоплавких оксидов [53; 54]. Однако защитные свойства этих покрытий весьма ограничены – 265 и 550 ч защиты от окисления для C/C-композитов с покрытиями HfB_2 -SiC/SiC и ZrB_2 -SiC/SiC при $t = 1500^\circ\text{C}$ соответственно.

В реальных условиях покрытия должны обеспечивать длительную работоспособность углеродных материалов в окислительных средах в широком диапазоне температур как в статическом, так и динамическом режимах. Поэтому чрезвычайно важной задачей является создание сверхвысокотемпературных защитных покрытий с высокими показателями стойкости к окислению и эрозии. С этой целью было предложено модифицирование танталом композиций на основе $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC для получения многофазных покрытий, демонстрирующих хорошую жаростойкость и стойкость к абляции за счет синергизма двух катионных соединений в высокотемпературной кислородсодержащей среде [54].

2.1. Покрытия на основе $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC, легированные боридами тантала

Известно, что добавление УВТК-боридов в покрытия на основе SiC расширяет их температурный диапазон применения и улучшает антиокислительные свойства благодаря увеличению вязкости стекловидного слоя на поверхности и уменьшению образования трещин, а также способности формирующегося при окислении B_2O_3 к залечиванию дефектов в покрытии и улучшению сопротивления низкотемпературному окислению [55–57]. Так, для защиты графита от окисления было сформировано однослойное многофазное покрытие системы $(Zr, Ta)B_2$ -SiC-Si, демонстрирующее стойкость к окислению при 1000°C в течение 468 ч и при 1500°C – 347 ч [56]. Структура покрытия после окисления включала 2 слоя: внешний $Zr-Ta-Si-O$ (стекло) и внутренний $(Zr, Ta)B_2$ -SiC-Si. Непрерывная оксидная пленка, сформированная на поверхности, характеризовалась низкой проницаемостью кислорода и эффективно замедляла скорость дальнейшего окисления покрытия [56].

Плотное однослойное многофазное керамическое покрытие системы $Ta_{0,5}Zr_{0,5}B_2$ -Si-SiC обеспечивало защиту графита от окисления при 1650°C в течение не менее 70 ч за счет синергетического

эффекта гетерогенного оксидного слоя, сформированного в процессе окисления, и плотного внутреннего покрытия [55]. Кроме того, продемонстрирована стойкость к абляции $Ta_{0,5}Zr_{0,5}B_2$ -Si-SiC-покрытия при различных тепловых потоках ($2,4\text{--}4,2\text{ МВт/м}^2$). Было выявлено, что увеличение плотности теплового потока оксиацетиленового пламени приводило к росту потери массы и утонению покрытия, а его поведение при абляции изменялось от окисления и испарения при $2,4\text{ МВт/м}^2$ до механического уноса при $4,2\text{ МВт/м}^2$ [55]. Интересно, что после абляции в течение 40 с под тепловым потоком $4,2\text{ МВт/м}^2$ в эпицентре воздействия была обнаружена новая микроструктура, состоящая из «речных» зерен твердого раствора $Ta_4Zr_{11}O_{32}$ с небольшим количеством микропор и высокой эрозионной стойкостью. Оксидный слой на поверхности наряду с фазой $Ta_4Zr_{11}O_{32}$ содержал ZrO_2 и Ta_2O_5 , обеспечивающие эффективную защиту внутреннего материала от абляции, – под защитой внешнего оксидного слоя эволюция внутреннего покрытия $Ta_{0,5}Zr_{0,5}B_2$ -Si-SiC в основном включала высокотемпературное окисление и генерацию газообразных SiO и CO.

Авторами [57] для графита получено бездефектное однослойное многофазное покрытие $Hf_{0,5}Ta_{0,5}B_2$ -SiC-Si, на поверхности которого после окисления на воздухе при $t = 1500^\circ\text{C}$ присутствуют фазы $Hf_{0,5}Ta_{0,5}B_2$, Ta_2O_5 , SiO_2 и $HfSiO_4$ (образование гафнона происходит в результате реакции между HfO_2 и SiO_2 [58]), т.е. сформирован сложный силикатный оксидный слой, способный препятствовать проникновению кислорода во внутреннюю часть покрытия, тем самым снижая его дальнейший расход. Покрытие демонстрирует стойкость к низко- и высокотемпературному изотермическому окислению при $t = 900^\circ\text{C}$ в течение 1320 ч и при $t = 1500^\circ\text{C}$ в течение 2080 ч (прирост массы составил 0,14 % и 1,74 % соответственно), а также хорошую способность сопротивления абляции [57]. Высокую стойкость к окислению при $t = 900^\circ\text{C}$ авторы объясняли бездефектной структурой покрытия, а при 1500°C – сформированным слоем $Hf-Ta-Si-O$ на поверхности, в котором $HfSiO_4$ и Ta_xO_y увеличивают вязкость оксидной пленки и создают «точки закрепления», тем самым вызывая изменение направления или торможение распространения трещин вблизи них [57].

Двухслойное многофазное покрытие $Ta_xHf_{1-x}B_2$ -SiC/SiC толщиной 120–190 мкм обеспечило защиту углерод-углеродных композиционных материалов от окисления на воздухе при $t = 1500^\circ\text{C}$ в течение более чем 1480 ч и абляции продолжительностью 40 с с максимальной температурой оксиацетиленового пламени 1927°C [59]. Количество образовавшихся трещин и отверстий после окисления было относительно небольшим по сравнению с SiC/SiC-покрытием,

а на поверхности стекловидного слоя обнаружены продукты окисления Ta и Hf, что указывало на образование многофазного силикатного стекла. Температура плавления оксидов тантала и гафния выше, чем у SiO_2 , поэтому введение этих компонентов в стекло повышает его термическую стабильность и вязкость, что обеспечивает улучшенные сопротивление абляции и окислительную стойкость, обусловленные синергетическим эффектом входящих в состав покрытия многофазных оксидов [59].

Наличие твердого раствора $\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{B}_2$ в SiC-покрытии значительно улучшает защитные антиокислительные свойства. Так, после окисления при $t = 1500^\circ\text{C}$ в течение 1412 ч потеря массы УУКМ с покрытием $\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{B}_2\text{-SiC/SiC}$ составляла всего 0,1 мас. %, в то время как с покрытием $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ – 0,22 мас. % за 550 ч [60]. Стойкость к окислению в широком диапазоне температур (от комнатной до 1500°C) данное покрытие продемонстрировало и во время термогравиметрического анализа: увеличение массы УУКМ с покрытием в конце испытания составило 1,8 мас. % (для УУКМ с покрытиями $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ и $\text{TaB}_2\text{-SiC-Si/SiC}$ наблюдались потери массы – 10,3 и 11,2 мас. % соответственно) [60]. Высокие показатели окислительной стойкости покрытия $\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{B}_2\text{-SiC/SiC}$ авторы объясняли формированием на его поверхности слоя гетерогенного стекла системы Zr-Ta-Si-O с распределенными оксидами Zr и Ta, образующими «инкрустированную структуру», обеспечивающую отклонение и ликвидацию трещин, а также синергетическим эффектом множественных защитных механизмов, обусловленных комплексом компонентов покрытия.

В работе [61] исследована стойкость к абляции при $t = 2300^\circ\text{C}$ многофазного покрытия Zr-Ta-B-SiC на УУКМ с различными массовыми соотношениями Zr/Ta. Введение Ta приводило к образованию твердого раствора $(\text{Zr, Ta})\text{B}_2$, снижающего термические напряжения в процессе синтеза и дефектность слоя, а также оказывало заметное влияние на состав и морфологию покрытия после абляции. Покрытие состава $\text{Zr}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{B}_2\text{-SiC}$ продемонстрировало лучшие антиабляционные свойства, обусловленные формированием теплового барьера и низкой летучестью слоя Zr-Ta-O [61]. Кроме того, связь Ta–O была полезна для стабилизации высокотемпературной фазы $t\text{-ZrO}_2$. Образцы с недостатком Ta (~10 мол. %) и избытком Zr в твердом растворе после абляции демонстрировали образование большого количества наноразмерных зародышей Zr-Ta-O , не способных сформировать однородный слой над стеклофазой и повысить ее вязкость, т.е. SiO_2 по-прежнему подвергался непосредственному воздействию плазменного пламени и значительно испарялся во время абляции. При избытке Ta (~70 мол. %) в процессе абляции наблюдалось

образование большого количества жидкой фазы Zr-Ta-O с низкой вязкостью, быстро оголяющей поверхность. Одновременно происходило улетучивание газообразных соединений SiO , CO , CO_2 и B_2O_3 с формированием многочисленных пор и отверстий в стекловидном слое, являющихся каналами для диффузии кислорода [61].

2.2. Покрытия на основе $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$, легированные сложным карбидом тантала

Сложный карбид тантала–гафния Ta_4HfC_5 привлекателен для высокотемпературных применений благодаря комплексу полезных свойств [29; 30], однако не подходит для защиты УУКМ от воздействия кислорода из-за низкой жаростойкости [62]. Поэтому была предложена концепция 2-слоистого покрытия с внутренним слоем из Ta_4HfC_5 и внешним – из $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Ta}_4\text{HfC}_5$, перспективного для обеспечения эффективной стойкости к окислению УУКМ при высоких температурах. Потеря массы образцов с покрытием в ходе испытаний на изотермическое окисление при $t = 1500^\circ\text{C}$ в течение 20 ч составила 3,3 %, а после 10 термоциклов в интервале от 1500 до 20°C с изотермической выдержкой 10 мин при максимальной температуре – 9,5 %, что свидетельствует о высоких жаростойкости и термостойкости покрытия.

Газоплотный и сплошной слой силикатного стекла с частицами ZrO_2 , SiO_2 , ZrSiO_4 , Ta_2O_5 и HfO_2 характеризуется низкой скоростью диффузии кислорода и относительно высокой самозалечивающей способностью. Тем не менее поры и микротрещины, образующиеся вследствие несоответствия коэффициентов теплового расширения покрытия и подложки, а также в результате выхода газообразных продуктов окисления, были основной причиной, приводящей к потере массы, и отрицательно сказывались на эффективности защитного действия полученного покрытия.

2.3. Покрытия на основе $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{-SiC}$, легированные силицидами тантала

Поскольку коэффициент термического расширения SiC невысок, выбор другого стабильного источника SiO_2 является одной из возможностей увеличения защитной способности покрытий системы $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{-SiC}$ при температурах выше 1700°C . Кроме того, введение дополнительных компонентов может увеличивать вязкость стеклофазы, тем самым улучшая окислительную стойкость покрытий.

Например, пассивирующая способность $TaSi_2$ в составе композиционных покрытий HfB_2 -SiC- $TaSi_2$ приводила к ингибированию активного окисления SiC при $t = 1700^\circ C$, а соответствующее объемное расширение, вызванное окислением $TaSi_2$, замедляло разрыхление HfB_2 , увеличивая структурную устойчивость покрытий к окислению. Добавление дисилицида тантала также приводило к формированию гетерогенного слоя на основе стекла Hf-Ta-B-Si-O высокой вязкости, что снижало кислородную проницаемость покрытий с 4,87 до 0,31 % [63]. Было показано, что верно выбранное содержание $TaSi_2$ оказывало благоприятный эффект

и представлялось перспективным для модифицирования покрытий HfB_2 -SiC. Введение 20 мас. % $TaSi_2$ замедляло расход покрытия за счет улучшения газоплотности, в то время как избыточное количество $TaSi_2$ снижало эффективность защиты от окисления.

Дисилицид тантала применялся также для повышения стойкости к абляции покрытий ZrB_2 -SiC на УУКМ. Введение 10 об. % $TaSi_2$ в покрытие состава ZrB_2 -27 об. % SiC продемонстрировало снижение пористости с 16,65 до 9,65 % и улучшение механических свойств и стойкости к абляции при $t = 2000^\circ C$ в течение 10 мин [64]. Влияние $TaSi_2$ на

Таблица 3. Характеристики окислительной стойкости углеродных материалов с покрытиями на основе керамики $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC, модифицированной соединениями тантала

Table 3. Oxidation resistance of carbon materials with $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC coatings alloyed with tantalum compounds

Покрытие	Подложка	Способ получения	Условия окисления	Фазовый состав после окисления	Изменение массы	Лит. источник
ZrB_2 -SiC- Ta_4HfC_5 / Ta_4HfC_5	2D C/C	Шликерная технология / пакетная цементация	$1500^\circ C$, 20 ч	ZrO_2 , Ta_2O_5 , $ZrSiO_4$, SiO_2 , HfO_2 , SiC	-3,3 %	[62]
ZrB_2 -SiC- $TaSi_2$ -Si/SiC	Графит	Шликерная технология + инфильтрация Si из пара / пакетная цементация	$1500^\circ C$, 300 ч	SiO_2 , ZrB_2 , SiC	4,76 мг/см ²	[66]
$(ZrTa)B_2$ -SiC-Si	Графит	Шликерная технология + инфильтрация Si из пара	$1500^\circ C$, 347 ч	$(Zr, Ta)B_2$, SiO_2	0,33 %	[56]
$Zr_xTa_{1-x}B_2$ -SiC/SiC	2D C/C	Реакционный синтез <i>in situ</i> / пакетная цементация	$1500^\circ C$, 1412 ч	ZrO_2 , Ta_2O_5 , $ZrSiO_4$, SiO_2 , $Ta_2O_{2,2}$, SiC	-0,1 %	[60]
$Ta_xHf_{1-x}B_2$ -SiC/SiC	2D C/C	Реакционный синтез <i>in situ</i> / пакетная цементация	$1500^\circ C$, 1480 ч	HfO_2 , TaO_2 , $HfSiO_4$, SiO_2 , TaO , $Ta_{0,8}O_2$, Ta_2O , SiC	-2,8 мг/см ²	[59]
$Hf_{0,5}Ta_{0,5}B_2$ -SiC-Si	Графит	Пропитка и пиролиз + реактивная инфильтрация Si из газа	$1500^\circ C$, 2080 ч	$Hf_{0,5}Ta_{0,5}B_2$, Ta_2O_5 , $HfSiO_4$, SiO_2	1,74 %	[57]
$Ta_{0,5}Zr_{0,5}B_2$ -Si-SiC	Графит	Шликерная технология + реакционный синтез <i>in situ</i>	$1650^\circ C$, 70 ч	SiO_2	-0,56 %	[55]
ZrB_2 -20 об. % SiC- 10 об. % $TaSi_2$ /SiC	Графит	Шликерная технология / пакетная цементация	$1700^\circ C$, 30 мин	ZrO_2 , $ZrSiO_4$, SiO_2 , TaC	3,81 мг/см ²	[65]
HfB_2 -20 мас. % SiC- 20 мас. % $TaSi_2$	Графит	ИПС	$1700^\circ C$, 100 мин	HfO_2 , $Ta_2O_{2,2}$, $HfSiO_4$, SiO_2	~15 мг/см ²	[63]

Таблица 4. Характеристики стойкости к абляции углеродных материалов с покрытиями на основе керамики $ZrB_2(HfB_2)-SiC$, модифицированной соединениями тантала

Table 4. Ablation resistance of carbon materials coated with $ZrB_2(HfB_2)-SiC$ ceramics alloyed with tantalum compounds

Покрытие	Параметры огневого эксперимента				Скорость массовой абляции, мг/с	Скорость линейной абляции, мкм/с	Лит. источник
	t , °C	Время, с	Расход, л/с				
			O ₂	C ₂ H ₂			
Ta _x Hf _{1-x} B ₂ -SiC/SiC	1927	40	0,2–0,3	0,1–0,2	1,590	3,21	[59]
ZrB ₂ -SiC-TaSi ₂	2000	600	0,72	0,25	0,114	–	[64]
Hf _{0,5} Ta _{0,5} B ₂ -SiC-Si	2130	60	0,244	0,167	1,050	–10,20	[57]
(Zr _{0,7} Ta _{0,3})B ₂ -SiC	2300	120	0,42	0,31	0,033	3,01	[61]
Ta _{0,5} Zr _{0,5} B ₂ -Si-SiC	2,4 МВт/м ² *	60	0,24	0,18	0,150	0,35	[55]
	4,2 МВт/м ² *	40	0,42	0,31	4,900	3,25	

* Вместо температуры пламени в исследовании представлены данные по величине теплового потока.

* Вместо температуры пламени в исследовании представлены данные по величине теплового потока.

устойчивость к высокотемпературной газовой коррозии исследовано при $t = 1700$ °C на воздухе в течение 30 мин. Покрытие состава ZrB_2-20 об. % $SiC-10$ об. % $TaSi_2$ на силицированном графите показало значительно больший ресурс, чем покрытие без $TaSi_2$, что свидетельствует о более высокой жаростойкости первого, обусловленной образованием оксидного слоя, модифицированного танталом, обладающего значительно меньшей кислородной проницаемостью [65]. Оксидный слой покрытия ZrB_2-20 об. % $SiC-10$ об. % $TaSi_2$ оказался значительно тоньше, чем для состава ZrB_2-20 об. % SiC . Однако, несмотря на отсутствие пор и пузырьков (в покрытии без $TaSi_2$ они были выявлены в большом количестве), было обнаружено растрескивание.

Для улучшения комплексных характеристик указанного покрытия в работе [66] исследовано влияние дополнительной инфильтрации паров кремния на стадии его формирования. Полученное покрытие $ZrB_2-SiC-TaSi_2-Si$ на силицированном графите продемонстрировало эффективную защиту от окисления в течение 300 ч при $t = 1500$ °C в неподвижном воздухе. В процессе окисления не наблюдалось растрескивания и отслоения покрытия, что авторы связывали с его модифицированной структурой, представленной плотным основным слоем $ZrB_2-SiC-TaSi_2$, покрытым дополнительным слоем кремния. Кроме того, покрытие способно выдержать жесткое термоциклирование в интервале $t = 1500 \pm 20$ °C (20 циклов). При этом площадь образующихся трещин на единицу площади поверхности составила всего $3,8 \cdot 10^{-3}$, что свидетельствует о хорошей термостойкости покрытия благодаря способности к самозалечиванию трещин на поверхности. Некоторые характеристики окислительной стойкости и стойкости к абляции перечисленных покрытий приведены в таблицах 3 и 4 соответственно.

3. Углерод-керамические композиционные материалы с матрицей на основе (C)- $SiC-ZrB_2$, легированной соединениями тантала

В последнее десятилетие все большее количество исследований посвящалось высокотемпературным композитам с керамической матрицей, поскольку монолитные УВТК хрупки по своей природе и не обладают достаточной стойкостью к тепловому удару [2]. Использование армирующих волокнистых фаз повышает прочность материала, а также позволяет адаптировать механические и термические свойства к конкретным приложениям. Углерод-керамические композиционные материалы, армированные непрерывным углеродным волокном, преодолевают присущую объемным УВТК хрупкость, низкую термостойкость и позволяют обеспечить более высокие температурные характеристики и повышенную устойчивость к абляции [1].

В работе [67] было показано, что добавление 20 мас. % Ta в композит $C/SiC-ZrB_2$ приводит к образованию Ta_xC_y за счет остаточного углерода и повышает стойкость к абляции благодаря стабилизации мартенситной фазы $t-ZrO_2$ и невысокой температуре плавления формирующегося при испытаниях Ta_xO_y , способного при $t \geq 2000$ °C обволакивать каркасообразующие частицы ZrO_2 и снижать анионную проводимость. Улучшение абляционной стойкости авторы связывали также с низкой теплопроводностью оксидного слоя $Zr-Ta-Si-O$, тормозящего теплоперенос от поверхности в объем композита, и сравнительно высокой прочностью связи между углеродными волокнами и матрицей, обусловленной присутствием небольшого количества остаточного металлического Ta [67].

Таблица 5. Характеристики стойкости к абляции УККМ с матрицей на основе (C)–SiC– ZrB_2 , легированной карбидом танталаTable 5. Ablation resistance of the C/SiC composite with the (C)–SiC– ZrB_2 matrix alloyed with tantalum carbide

УККМ	Способ получения	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Параметры огневого эксперимента				Скорость массовой абляции, мг/с	Скорость линейной абляции, мкм/с	Лит. источник
				<i>t</i> , °C	Время, с	Давление / расход газа				
						O ₂	C ₂ H ₂			
C/SiC–ZrB ₂ –Ta _x C _y	Реакционное ГП / пропитка и пиролиз	2,82	21,0	1600	120	0,4 МПа	0,01 МПа	1,33	0,19	[67]
					600			0,02	0,27	
				1800	120			1,80	0,25	
					600			0,47	0,63	
				2000	120			3,05	0,39	
					600			2,19	1,43	
C/C–2SiC–1ZrB ₂ –2TaC	Инфильтрация порошков + изотермическая инфильтрация из пара	–	–	2700±300	30	1,36 м ³ /ч	1,04 м ³ /ч	~59	–	[70]
2D C/SiC–ZrB ₂ –TaC	Инфильтрация из паров + шликерная технология	2,35	11,5	3000	20	0,4 МПа; 1,51 м ³ /ч	0,095 МПа; 1,12 м ³ /ч	–	26	[68]

В работе [68] введение в матрицу 24 об. % карбида тантала также продемонстрировало тенденцию к повышению сопротивления абляции 2D-композигов C/SiC– ZrB_2 –TaC за счет формирования при окислении жидкого Ta₂O₅ (при $t > 1870$ °C), способного к залечиванию трещин в процессе абляции и удержанию рыхлого ZrO₂, обеспечивая тем самым образование газоплотного слоя вокруг волокон. Был сделан вывод, что для дальнейшего повышения абляционной стойкости таких композигов необходимо увеличить содержание TaC и улучшить его распределение в матрице.

Композиаты на основе C/SiC, легированные ZrB_2 и TaC, показали улучшение прочности на изгиб (до 27 %), повышение модуля Юнга (до 28 %) и прочности при межслоевом сдвиге (до 22 %), причем последнюю авторы связывали именно с добавлением TaC [69]. Термохимическая стойкость полученных композигов C/SiC– ZrB_2 –TaC, оцениваемая в условиях, подобных камере сгорания (воздействие соответствующего горячего газа в течение 15 мин с измеренной температурой поверхности 1725–1860 °C), улучшалась, а проницаемость кислорода значительно снижалась. Это связано с тем, что оксидная пленка в системе Si–Zr–Ta–O выступает в качестве диффузионного барьера, препятствующего проникновению продуктов сгорания в нижележащие слои и защищающего их от дальнейшего окисления [69].

Для композита C/C–2SiC–1 ZrB_2 –2TaC (цифры обозначают объемные соотношения керамических час-

тиц) абляционные свойства ухудшились, что может быть связано с добавлением TaC. Более высокая скорость абляции (табл. 5) объяснялась образованием жидкой фазы Ta₂O₅, подверженной сильному механическому уносу и эрозии при $t = 2700 \pm 300$ °C [70].

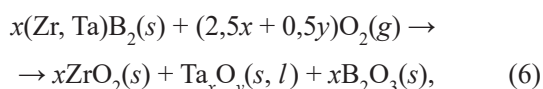
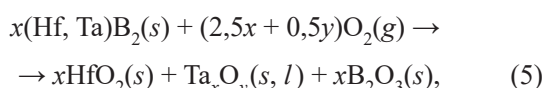
4. Механизмы, обеспечивающие повышение стойкости к окислению и абляции композиций $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC, легированных соединениями тантала

Окислительное и абляционное поведение композиций на основе УВТК во многом определяется свойствами продуктов окисления, а также совокупностью химических и физических процессов на поверхности, протекающих при их работе в кислородсодержащих средах. Следовательно, модифицирование химического состава и структуры оксидной пленки может обеспечить необходимые параметры стойкости к высокотемпературному окислению и абляции этих материалов. Составы УВТК, при эксплуатации которых синтезируются относительно тугоплавкие стекла, характеризующиеся низкой скоростью диффузии кислорода и высокой способностью к самозалечиванию дефектов, рассматриваются как потенциально жаростойкие [7]. Их легирование соединениями тантала обеспечивает модифицирование оксидной пленки, что приводит к улучшению окислительной и абляци-

онной стойкости материалов, обусловленному рядом причин, рассмотренных ниже.

4.1. Фазовое расслоение в оксидном поверхностном слое

Окисление танталосодержащих компонентов в композициях на основе УВТК описывается следующими реакциями:



где s , l и g означают агрегатное состояние фаз: s – *solid* (твердый), l – *liquid* (жидкий) и g – *gaseous* (газообразный).

Видно, что происходит формирование относительно тугоплавкого Ta_2O_5 ($t_{\text{пл}} = 1882^\circ\text{C}$ [10]). Известно, что присутствие оксидов переходных металлов IV–VI групп, в том числе тантала, в боросиликатном стекле вызывает интенсивное фазовое расслоение (несмешиваемость) стеклофазы. Это приводит к повышению жаростойкости композиций на основе $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$ за счет увеличения температуры ликвидуса и вязкости [20; 21; 27; 38; 44; 55; 56; 59; 60; 65]. Рост вязкости, в свою очередь, снижает скорость диффузии кислорода через пленку в соответствии с соотношением Стокса–Эйнштейна, согласно которому коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости [71]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (7)$$

где D – константа коэффициента диффузии, k – постоянная Больцмана, T – температура, η – вязкость раствора, r – средний радиус диффундирующих частиц.

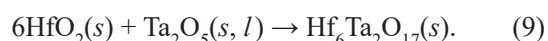
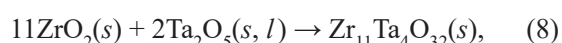
Так, в исследовании [63] показано, что катионы переходных металлов $\text{Hf}^{4+}/\text{Ta}^{5+}$ взаимодействуют с кремнекислородной тетраэдрической сеткой $[\text{SiO}_4]$ с образованием комплексов ионных кластеров, формирующих трехмерную структуру. Это способствует увеличению вязкости стекла и снижению массопе-

реноса кислорода. Также продемонстрировано, что тугоплавкие частицы оксидов гафния и тантала, распределенные в вязкотекучем стекле, вносят положительный вклад в жаростойкость за счет увеличения числа барьеров на пути движения кислорода, что значительно ограничивает скорость его диффузии через оксидную пленку [63].

В работах [15; 21; 44] было отмечено уменьшение пористости оксидного слоя под поверхностным стеклом. Это объяснялось повышением вязкости стеклофазы при модифицировании танталом, что делало ее менее подвижной для капиллярного подъема из нижних слоев наружу. Боросиликатное стекло, обогащенное танталом, также предотвращает образование трещин и герметизирует эксплуатационные дефекты [27; 38; 64; 67; 69]. Кроме того, повышенные вязкость и температура ликвидуса способствуют частичному подавлению испарения бора из стекла [7].

4.2. Образование тугоплавких твердых растворов и комплексных оксидов

Частичное растворение тантала в решетке боридов циркония или гафния может привести к образованию соответствующих твердых растворов, окисляющихся при воздействии кислорода до твердых растворов Zr--Ta--O и Hf--Ta--O [38; 44]. Взаимодействие между фазами $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ и Ta_2O_5 обуславливает формирование комплексных оксидов циркония–тантала $\text{Zr}_{11}\text{Ta}_4\text{O}_{32}$ ($\text{Zr}_{2,75}\text{TaO}_8$) [55] или гафния–тантала $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ [72], например согласно реакциям

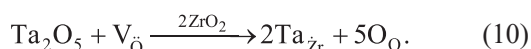


Присутствие тугоплавких твердых растворов и/или комплексных оксидов в пленках способствует повышению стойкости композиций к окислению и абляции без создания дополнительных термических напряжений. По сравнению со стехиометрическими фазами твердые растворы имеют преимущества с точки зрения управления механическими и теплофизическими свойствами [61]. Было высказано предположение [34], что образование твердого раствора снижает энергию активации границ зерен боридов, способствуя формированию когерентных структур. В кислородно-ацетиленовом пламени фазы $\text{Zr}_{11}\text{Ta}_4\text{O}_{32}$ и $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ действуют в качестве барьеров, препятствуя эрозионному уносу внутренних слоев высокоскоростными потоками газов, что связано с их низкой теплопроводностью и относительно высокой тугоплавкостью [55; 67; 72]. Гетерогенная структура

оксидной пленки затрудняет образование и распространение трещин [38].

4.3. Снижение концентрации кислородных вакансий в решетке $ZrO_2(HfO_2)$

Вариации составов, приводящие к снижению переноса кислорода через каркасные фазы ZrO_2 и HfO_2 , также повышают жаростойкость [7]. Оксиды ZrO_2 и HfO_2 становятся нестехиометрическими из-за образования кислородных вакансий в решетках в условиях низкого парциального давления кислорода (например, под газоплотным слоем боросиликатного стекла) или вследствие модифицирования катионами более низкой валентности (Y^{3+} , La^{3+} и др.) [8]. Частичное замещение катионов Zr^{4+} и Hf^{4+} на Ta^{5+} приводит к уменьшению концентрации кислородных вакансий согласно реакции Крегера–Винка [26], которая для случая допирования решетки ZrO_2 имеет вид



Снижение концентрации кислородных вакансий обуславливает уменьшение анионной проводимости и, как следствие, снижение скорости окисления композиций на основе $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC [26; 65].

4.4. Ингибирование полиморфных превращений $ZrO_2(HfO_2)$

Замещение катионов Zr^{4+} и Hf^{4+} на Ta^{5+} в кристаллической решетке образующегося при окислении $ZrO_2(HfO_2)$ приводит к дефициту кислородных вакансий, что способствует частичной стабилизации решетки [67]. Это позволяет снизить степень бездиффузионного мартенситного превращения при переходе из тетрагональной модификации в моноклинную, что уменьшает связанное с ним объемное расширение и возможность образования трещин в оксидной пленке при термоциклировании [8; 21; 66]. Отмеченный фактор играет положительную роль при эксплуатации композиций в условиях воздействия высоких температур, приводя к снижению трещинообразования в оксидной пленке и увеличению ее адгезионных и когезионных свойств [61].

4.5. Модифицирование микроструктуры оксидного слоя

Влияние тантала на размер оксидных частиц в стекле также оказывает воздействие на процессы окисления. Показано [22], что размер частиц диоксида

циркония снижается при введении TaB_2 . В результате образующаяся боросиликатная стеклофаза имеет большую тенденцию захватываться нижними оксидными подслоями с дисперсными частицами, что делает эти слои более непроницаемыми для атмосферного кислорода, а следовательно, повышает общую жаростойкость композиций.

Также установлено [61], что с увеличением степени легирования УВТК соединениями тантала морфология синтезируемого комплексного оксида в системе Zr–Ta–O изменялась от дисперсных зародышей до спеченных стержнеобразных зерен. Это положительно влияло на стойкость к абляции, способствуя работе данного оксида в качестве фазы «закрепления», обеспечивающей эффективное удержание стеклообразного SiO_2 от механической эрозии. Аналогично, образование гетерогенной оксидной пленки в системе Hf–Ta–Si–O из несмешивающихся в силикатном стекле фаз $HfSiO_4$ и Ta_xO_y увеличивало вязкость поверхностного слоя и вызывало торможение распространения трещин или их ликвидацию, действуя в качестве «точек закрепления» [57]. Это уменьшало вероятность проникновения трещин через оксидную пленку и таким образом способствовало улучшению жаростойкости и термостойкости композиций [59].

5. Механизмы, определяющие снижение стойкости к окислению и абляции композиций $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC, легированных соединениями тантала

Наряду с отмеченным улучшением жаростойких и антиабляционных свойств при легировании композиций $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC соединениями тантала, при определенных условиях они демонстрируют ограниченные возможности позитивного влияния на стойкость к окислению и абляции, а в некоторых случаях – и ухудшение эффективности от их использования. Ряд исследований свидетельствуют о негативном воздействии соединений тантала на систему HfB_2 –SiC [26; 35] при температурах выше 1700 °C [24; 26; 39] и неверно подобранных концентрациях [22; 27; 39].

Ниже рассмотрены причины, обуславливающие ухудшение окислительной и абляционной стойкости композиций в исследуемой системе.

5.1. Образование жидких фаз низкой вязкости

Модифицирование танталом может оказать отрицательное влияние на окислительное поведение композиций $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC при температурах выше

1650 °С, поскольку присутствие Ta_2O_5 в оксидной пленке снижает ее тугоплавкость в результате образования жидких фаз [8; 24; 37].

Высокое содержание тантала (~70 мол. %) в составе керамик приводило к формированию большого количества жидкой фазы с низкой вязкостью в процессе абляции, что обуславливало высокую степень уноса оксидной пленки, в результате чего на поверхности наблюдались отверстия и оголенные участки [61].

Образование значительного количества жидкой фазы, идентифицируемой как смесь оксиборидной, силикатной и цирконатной фаз, наблюдалось также в ходе окисления УВТК ZrB_2 –20 об. % SiC –20 об. % $TaSi_2$ при $t = 1927$ °С, что служило основной причиной снижения ее жаростойкости [39].

5.2. Нарушение целостности каркасных структур в оксидном слое

Наличие в пленке Ta_2O_5 при температурах свыше 1700 °С приводит к образованию комплексных оксидов $Zr_{11}Ta_4O_{32}$ или $Hf_6Ta_2O_{17}$, что снижает температуростойчивость механического каркаса на основе $ZrO_2(HfO_2)$, приводя к ускорению окисления и снижению стойкости к абляции [22; 24].

Из-за ограниченной растворимости тантала в термически выращенном *in situ* ZrO_2 его избыток обуславливает образование легкоплавких оксидных фаз, из которых будет выкристаллизовываться диоксид циркония, способствуя формированию дендритов [39]. Рост этих дендритов от оксидного подслоя к поверхности стекла приводит к увеличению общей скорости окисления за счет их функционирования в качестве каналов-проводников анионов, а также из-за несовершенного смачивания их стеклофазой, что способствует усиленному проникновению кислорода через межфазные границы [22].

5.3. Структурные изменения в оксидном слое, приводящие к формированию пор и трещин

Образование фазы Ta_2O_5 внутри зерен ZrO_2 сопровождается большим объемным расширением, превышающим 50 % от первоначального, что вызывает необратимые повреждения зерен ZrO_2 , в том числе их взламывание изнутри. Это влечет за собой снижение компактности и сплошности структуры оксидных слоев, что приводит к увеличению скорости массопереноса реагентов через оксидную пленку [37]. Также в этой работе отмечено, что синтезируемые пластинчатые образования смешанного оксида $Zr_{2,75}TaO_8$ занимали при $t = 1650$ °С вертикальное положение.

В данной конфигурации формировались дополнительные каналы для диффузии кислорода в результате значительного увеличения поверхности раздела между пластинками и стеклофазой, что отрицательно сказывается на жаростойкости УВТК.

Использование в качестве модификаторов керамической системы ZrB_2 – SiC карбидов тантала снижало ее окислительную стойкость в результате формирования пористой структуры оксидного слоя из-за выделения газообразных продуктов окисления CO и/или CO_2 [26]. Несплошность структуры приводила к ускоренному окислению, поскольку массоперенос газовой фазы через трещины и поры даже в режиме диффузии Кнудсена намного проще, чем диффузия в конденсированных фазах [24].

5.4. Изменение механизма окисления

Модифицирование керамик на основе ZrB_2 – SiC танталом может привести к изменению процессов, контролирующих окисление. Так, авторами [27] высказано предположение, что массоперенос катионов тантала и/или кремния, диффундирующих из основы в оксидную пленку при формировании обедненного по SiC – TaC слоя, является определяющим. При невысокой концентрации вводимого тантала (~10 об. %) большая часть образующегося Ta_2O_5 растворяется в ZrO_2 с образованием твердого раствора, а оставшейся его части недостаточно для герметизации пористого слоя на основе диоксида циркония, что приводит к образованию рыхлой структуры, не защищенной газоплотными слоями SiO_2 и/или $ZrSiO_4$, и значительному увеличению скорости окисления УВТК [27].

Вычисленная энергия активации диффузии кремния к поверхности через оксидный слой составила 315 кДж/моль, что намного выше, чем сообщалось ранее для диффузии кислорода внутрь (120–140 кДж/моль [73]). Это указывает на определяющую роль диффузии тантала наружу, а не диффузии кислорода внутрь.

5.5. Увеличение коэффициента термического расширения покрытий

Трещины в УВТК-покрытиях могут являться результатом разницы коэффициентов термического расширения между фазами покрытий и подложки [65]. Коэффициент термического расширения соединений тантала выше, чем у $ZrB_2(HfB_2)$ или SiC [63]. При окислении в покрытиях возникают силы сжатия, однако быстрое охлаждение приводит к возникновению растягивающих напряжений, в результате чего в оксидном слое легко образуются трещины [65]. Так, увеличение содержания $TaSi_2$

приводило к ухудшению жаростойкости из-за возникновения проникающих трещин [63].

Заключение

Проведен критический анализ литературы в области изучения влияния легирования танталом и его соединениями на структуру, стойкость к высокотемпературному окислению и абляции композиций на основе УВТК системы $ZrB_2(HfB_2)$ –SiC. Рассмотрены различные типы материалов – объемные керамики, жаростойкие покрытия на УУКМ и графите, а также УККМ с матрицей на основе УВТК. Показано, что легирование Ta-содержащими компонентами способно оказывать как положительное, так и отрицательное воздействия. Позитивное влияние тантала на жаростойкость и стойкость к абляции прежде всего вызвано:

- увеличением вязкости и термической устойчивости боросиликатного стекла, модифицированного катионами циркония (гафния) и тантала;

- снижением анионной проводимости и частичной стабилизацией решетки $ZrO_2(HfO_2)$ в результате допирования танталом;

- уплотнением и спеканием оксидного подслоя на основе зерен $ZrO_2(HfO_2)$ и $ZrSiO_4(HfSiO_4)$;

- образованием на поверхности температуроустойчивых комплексных оксидов типа $Zr_{11}Ta_4O_{32}$ или $Hf_6Ta_2O_{17}$.

Основными причинами отрицательного эффекта от легирования являются:

- снижение сплошности структуры оксидной пленки в результате повреждения зерен $ZrO_2(HfO_2)$ при окислении TaB₂ или образования значительного количества газов при окислении TaC;

- появление дополнительных каналов для диффузии кислорода при вертикализации плоских частиц $Zr_{11}Ta_4O_{32}$ или $Hf_6Ta_2O_{17}$;

- увеличение доли жидкой фазы, подверженной механическому уносу при взаимодействии со скоростными потоками газов.

Показано, что эффекты от легирования композиций не столь однозначны – существуют концентрационные, структурные и температурные ограничения. Характеристики стойкости к окислению и абляции, а также механизмы, определяющие поведение УВТК-композиций, неодинаковы для разных компонентов и условий окружающей среды. Следовательно, при подборе типа и количества модификатора из числа соединений тантала необходимо учитывать как положительные, так и отрицательные аспекты, а также определять, является ли тот или иной фактор определяющим при заданных условиях окисления/абляции.

Список литературы / References

1. Ni D., Cheng Y., Zhang J., Liu J.X., Zou J., Chen B., Wu H., Li H., Dong S., Han J., Zhang X., Fu Q., Zhang G.J. Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings. *Journal of Advanced Ceramics*. 2022;11(1):1–56. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0550-6>
2. Binner J., Porter M., Baker B., Zou J., Venkatachalam V., Rubio Diaz V., D'Angio A., Ramanujam P., Zhang T., Murthy T.S.R.C. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs: A review. *International Materials Reviews*. 2020;65(7):389–444. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1652006>
3. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications (Ed. by W.G. Fahrenholtz, E.J. Wuchina, W.E. Lee, Y. Zhou). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 464 p.
4. Justin J.-F., Julian-Jankowiak A., Guerin V., Mathivet V., Debarre A. Ultra-high temperature ceramics developments for hypersonic applications. *CEAS Aeronautical Journal*. 2020;11:651–664. <https://doi.org/10.1007/s13272-020-00445-y>
5. Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013;58(14):1669–1693. <https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>
6. Tang S., Hu Ch. Design, preparation and properties of carbon fibers reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: A review. *Journal of Materials Science & Technology*. 2017;33(2):117–130. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.004>
7. Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000 °C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience. *Journal of Materials Science*. 2004;39:5887–5904. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77>
8. Levine S.R., Opila E.J. Tantalum addition to zirconium diboride for improved oxidation resistance. *NASA/TM-2003-212483*. 2003.
9. CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th edition. (Ed. by D.R. Lide). CRC Press, Boca Raton, FL. 2005. 2661 p.
10. Springer Handbook of condensed matter and materials data (Ed by W. Martienssen, H. Warlimont). Heidelberg: Springer, 2005. 1120 p.
11. Schmidt F.F. Tantalum and tantalum alloys. DMIC Report 133/OTS PB 151091. 1960. 328 p.
12. Mai Z., Zhang X., Liu Y., Yu H., Wang F. Insight into the structure dependence on physical properties of the high temperature ceramics TaB₂ boride. *Vacuum*. 2020;177:109427 <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109427>
13. Schlesinger M.E. The Si–Ta (silicon-tantalum) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1994;15:90–95. <https://doi.org/10.1007/BF02667688>
14. Zhang X., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Synthesis, densification, and mechanical properties of TaB₂. *Materials Letters*. 2008;62(27):4251–4253. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.052>

15. Lee S.J., Kim D.K. Effect of TaB₂ addition on the oxidation behaviors of ZrB₂-SiC based ultra-high temperature ceramics. *Korean Journal of Materials Research*. 2010;20(4):217–222.
<https://doi.org/10.3740/MRSK.2010.20.4.217>
16. Eakins E., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Toward oxidation-resistant ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011;42:878–887.
<https://doi.org/10.1007/s11661-010-0540-8>
17. Monteverde F., Savino R. Stability of ultra-high-temperature ZrB₂-SiC ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007;27:4797–4805.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.201>
18. Bundschuh K., Schütze M. Materials for temperatures above 1500 °C in oxidizing atmospheres. Part I: Basic considerations on materials selection. *Materials and Corrosion*. 2001;52(3):204–212. [https://doi.org/10.1002/1521-4176\(200103\)52:3<204::AID-MACO204>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-4176(200103)52:3<204::AID-MACO204>3.0.CO;2-J)
19. Zhang X., Hu P., Hun J., Meng S. Ablation behavior of ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions. *Composites Science and Technology*. 2008;68(7-8):1718–1726.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.009>
20. Talmy I.G., Zaykosky J.A., Opeka M.M., Dallek S. Oxidation of ZrB₂ ceramics modified with SiC and group IV–VI transition metal diborides. In: *Proceedings of the International Symposium «High Temperature Corrosion and Electrochemical Chemistry III»* (Eds. M. McNallan, E. Opila). *The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ*. 2001;12:144–158.
21. Peng F., Speyer R.F. Oxidation resistance of fully dense ZrB₂ with SiC, TaB₂, and TaSi₂ additives. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(5):1489–1494.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02368.x>
22. Peng F., Berta Y., Speyer R.F. Effect of SiC, TaB₂ and TaSi₂ additives on the isothermal oxidation resistance of fully dense zirconium diboride. *Journal of Materials Research*. 2009;24(5):1855–1867.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0216>
23. Peng F., Van Laningham G., Speyer R.F. Thermogravimetric analysis of the oxidation resistance of ZrB₂-SiC and ZrB₂-SiC-TaB₂-based compositions in the 1500–1900 °C range. *Journal of Materials Research*. 2011;26(1):96–107.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2010.38>
24. Hu P., Zhang X.H., Han J.C., Luo X.G., Du S.Y. Effect of various additives on the oxidation behavior of ZrB₂-based ultra-high-temperature ceramics at 1800 °C. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010;93(2):345–349.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03420.x>
25. Mohammadzadeh B., Jung S., Lee T.H., Le Q.V., Cha J.H., Jang H.W., Lee S.H., Kang J., Shokouhimehr M. Manufacturing ZrB₂-SiC-TaC composite: potential application for aircraft wing assessed by frequency analysis through finite element model. *Materials*. 2020;13(10):2213.
<https://doi.org/10.3390/ma13102213>
26. Opila E., Levine S., Lorincz J. Oxidation of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions. *Journal of Materials Science*. 2004;39:5969–5977.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041693.32531.d1>
27. Wang Y., Ma B., Li L., An L. Oxidation behavior of ZrB₂-SiC-TaC ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012;95(1):374–378.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04945.x>
28. Kakroudi M.G., Alvari M.D., Asl M.S., Vafa N.P., Rabizadeh T. Hot pressing and oxidation behavior of ZrB₂-SiC-TaC composites. *Ceramics International*. 2020;46(3):3725–3730.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.093>
29. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. Reactive hot pressing of HfB₂-SiC-Ta₄HfC₅ ultra-high temperature ceramics. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65:446–457. <https://doi.org/10.1134/S0036023620030146>
30. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Chaplygin A.V., Lysenkov A.S., Nagornov I.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Oxidation of HfB₂-SiC-Ta₄HfC₅ ceramic material by a supersonic flow of dissociated air. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(2):1088–1098.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001>
31. McCormack S.J., Tseng K., Weber R.J.K., Kapush D., Ushakov S.V., Navrotsky A., Kriven W.M. In-situ determination of the HfO₂-Ta₂O₅-temperature phase diagram up to 3000 °C. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019;102(8):4848–4861.
<https://doi.org/10.1111/jace.16271>
32. Potanin A.Yu., Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Shvyndina N.V., Klechkovskaya V.V., Levashov E.A., Timofeev I.A., Timofeev A.N. Oxidation of HfB₂-SiC ceramics under static and dynamic conditions. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(16):34–47.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.018>
33. Hu C., Sakka Y., Tanaka H., Nishimura T., Guo S., Grasso S. Microstructure and properties of ZrB₂-SiC composites prepared by spark plasma sintering using TaSi₂ as sintering additive. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010;30(12):2625–2631.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.013>
34. Hu C., Sakka Y., Gao J., Tanaka H., Grasso S. Microstructure characterization of ZrB₂-SiC composite fabricated by spark plasma sintering with TaSi₂ additive. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012;32(7):1441–1446.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.024>
35. Monteverde F. Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;428(1-2):197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.107>
36. Talmy I.G., Zaykoski J.A., Opeka M.M. High-temperature chemistry and oxidation of ZrB₂ ceramics containing SiC, Si₃N₄, Ta₃Si₃, and TaSi₂. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(7):2250–2257.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02420.x>
37. Silvestroni L., Kleebe H.-J. Critical oxidation behavior of Ta-containing ZrB₂ composites in the 1500–1650 °C temperature range. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(5):1899–1908.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.020>
38. Wang S., Xu C., Ding Y., Zhang X. Thermal shock behavior of ZrB₂-SiC composite ceramics with added TaSi₂. *International Journal of Refractory Metals and Hard Material*. 2013;41:507–516.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2013.06.010>

39. Opila E.J., Smith J., Levine S.R., Lorincz J., Reigel M. Oxidation of TaSi_2 -containing ZrB_2 -SiC ultra-high temperature materials. *The Open Aerospace Engineering Journal*. 2010;3:41–51.
<https://doi.org/10.2174/1874146001003010041>
40. Julian-Jankowiak A., Mathivet V., Justin J.-F., Guérineau V. Development of ultra-high temperature ceramics: from monoliths to composites. *Materials Science Forum*. 2018;941:2041–2046.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.941.2041>
41. Golla B.R., Thimmappa S.K. Comparative study on microstructure and oxidation behaviour of ZrB_2 -20vol.% SiC ceramics reinforced with $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}$ additives. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;797:92–100.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.097>
42. Dorner A.N., Werbach K., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Effect of tantalum solid solution additions on the mechanical behavior of ZrB_2 . *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(6):3219–3226.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.049>
43. McClane D.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Thermal properties of $(\text{Zr}, \text{TM})\text{B}_2$ solid solutions with $\text{TM} = \text{Ta}, \text{Mo}, \text{Re}, \text{V},$ and Cr . *Journal of the American Ceramic Society*. 2015;98(2):637–644.
<https://doi.org/10.1111/jace.13341>
44. Thimmappa S.K., Golla B.R. Effect of tantalum addition on microstructure and oxidation of spark plasma sintered ZrB_2 -20 vol % SiC composites. *Ceramics International*. 2019;45(11):13799–13808.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.076>
45. Thimmappa S.K., Golla B.R., Pitchuka S.B., Prasad B. Nanointerdentation and high temperature oxidation behavior of ZrB_2 -20SiC-(0–10 wt.%) Ta UHTCs. *Ceramics International*. 2021;47(15):22184–22190.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.241>
46. Yang Y., Qian Y., Xu J., Li M. Effects of TaSi_2 addition on room temperature mechanical properties of ZrB_2 -20SiC composites. *Ceramics International*. 2018;44(14):16150–16156.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.075>
47. Ren X., Wang L., Feng P., Zhang P., Guo L., Sun X., Mo H., Li Z. Low temperature synthesis of pure phase TaB_2 powders and its oxidation protection modification behaviors for Si-based ceramic coating in dynamic oxidation environments. *Ceramics International*. 2018;44(13):15517–15525.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.212>
48. Ren X., Wang W., Chen P., Chu H., Feng P., Guo L., Li Z. Investigations of TaB_2 on oxidation-inhibition property and mechanism of Si-based coatings in aerobic environment with broad temperature region for carbon materials. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(15):4554–4564.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.020>
49. Yuan J., Song W., Zhang H., Zhou X., Dong S., Jiang J., Deng L., Cao X. $\text{TaZr}_{2.75}\text{O}_8$ ceramics as a potential thermal barrier coating material for high-temperature applications. *Materials Letters*. 2019;247:82–85.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.102>
50. Liu Q., Hu X., Zhu W., Guo J., Tan Z. Effects of Ta_2O_5 content on mechanical properties and high-temperature performance of $\text{Zr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(12):6533–6544.
<https://doi.org/10.1111/jace.17990>
51. Yurishcheva A., Astapov A., Lifanov I., Rabinskiy L. High temperature coatings for oxidation and erosion protection of heat-resistant carbonaceous materials in high-speed flows. *Key Engineering Materials*. 2018;771:103–117.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.771.103>
52. Corral E.L., Loehman R.E. Ultra-high-temperature ceramic coatings for oxidation protection of carbon-carbon composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(5):1495–1502.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02331.x>
53. Ren X., Li H., Chu Y., Fu Q., Li K. Preparation of oxidation protective ZrB_2 -SiC coating by in-situ reaction method on SiC-coated carbon/carbon composites. *Surface & Coatings Technology*. 2014;247:61–67.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.017>
54. Ren X., Li H., Chu Y., Fu Q., Li K. Ultra-high-temperature ceramic HfB_2 -SiC coating for oxidation protection of SiC-coated carbon/carbon composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2015;12(3):560–567.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12241>
55. Jiang Y., Yin S., Li M., Zhang Z., Tang G., Wang N., Ru H. Oxidation and ablation behaviour of multiphase ultra-high-temperature ceramic $\text{Ta}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{B}_2$ -Si-SiC protective coating for graphite. *Ceramics International*. 2021;47(8):11358–11371.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.262>
56. Jiang Y., Wang W., Ru H. Oxidation protection of $(\text{ZrTa})\text{B}_2$ -SiC-Si coating for graphite materials. *Surface Engineering*. 2019;35(4):317–324.
<https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1472925>
57. Jiang Y., Liu T., Ru H., Wang W., Zhang C., Wang L. Oxidation and ablation protection of multiphase $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{B}_2$ -SiC-Si coating for graphite prepared by dipping-pyrolysis and reactive infiltration of gaseous silicon. *Applied Surface Science*. 2018;459:527–536.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.042>
58. Wang P., Li H., Ren X., Yuan R., Hou X., Zhang Y. HfB_2 -SiC-MoSi₂ oxidation resistance coating fabricated through in-situ synthesis for SiC coated C/C composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;722:69–76.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.008>
59. Ren X., Li H., Fu Q., Li K. $\text{TaHf}_{1-x}\text{B}_2$ -SiC multiphase oxidation protective coating for SiC-coated carbon/carbon composites. *Corrosion Science*. 2014;87:479–488.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.016>
60. Ren X., Li H., Li K., Fu Q. Oxidation protection of ultra-high temperature ceramic $\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{B}_2$ -SiC/SiC coating prepared by in-situ reaction method for carbon/carbon composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015;35(3):897–907.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.038>
61. Tong K., Zhang M., Su Z., Wu X., Zeng C., Xie X., Fang C., Yang C., Huang Q., Huang D. Ablation behavior of $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$ -SiC coating on carbon/carbon composites at 2300 °C. *Corrosion Science*. 2021;188:109545.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109545>
62. Zhou C., Qi Y., Cheng Y., Han W. ZrB_2 -SiC- $\text{Ta}_4\text{HfC}_5/\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ oxidation-resistant dual-layer coating fabricated by spark plasma sintering for C/C composites. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019;28:512–518. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3807-7>

63. Zhang M., Ren X., Chu H., Lv J., Li W., Wang W., Yang Q., Feng P. Oxidation inhibition behaviors of the $\text{HfB}_2\text{--SiC--TaSi}_2$ coating for carbon structural materials at 1700 °C. *Corrosion Science*. 2020;177:108982. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108982>
64. Wang R., Zhu S., Huang H., Wang Z., Liu Y., Ma Z., Qian F. Low-pressure plasma spraying of $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ coatings on C/C substrate by adding TaSi_2 . *Surface & Coatings Technology*. 2021;420:127332. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127332>
65. Ren Y., Qian Y., Xu J., Zuo J., Li M. Ultra-high temperature oxidation resistance of $\text{ZrB}_2\text{--20SiC}$ coating with TaSi_2 addition on siliconized graphite. *Ceramics International*. 2019;45(12):15366–15374. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.030>
66. Ren Y., Qian Y., Xu J., Jiang Y., Zuo J., Li M. Oxidation and cracking/spallation resistance of $\text{ZrB}_2\text{--SiC--TaSi}_2\text{--Si}$ coating on siliconized graphite at 1500 °C in air. *Ceramics International*. 2020;46(5):6254–6261. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.095>
67. Kannan R., Rangaraj L. Properties of $\text{Cf/SiC--ZrB}_2\text{--Ta}_x\text{C}_y$ composite produced by reactive hot pressing and polymer impregnation pyrolysis (RHP/PIP). *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(7):2257–2265. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.025>
68. Li L., Wang Y., Cheng L., Zhang L. Preparation and properties of 2D $\text{C/SiC--ZrB}_2\text{--TaC}$ composites. *Ceramics International*. 2011;37(3):891–896. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.033>
69. Uhlmann F., Wilhelmi C., Schmidt-Wimmer S., Beyer S., Badini C., Padovano E. Preparation and characterization of ZrB_2 and TaC containing Cf/SiC composites via polymer-infiltration-pyrolysis process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(5):1955–1960. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.048>
70. Tang S., Deng J., Wang S., Liu W., Yang K. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2007;465(1-2):1–7. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.040>
71. Dunstan D.E., Stokes J. Diffusing probe measurements of polystyrene latex particles in polyelectrolyte solutions: deviations from Stokes-Einstein behavior. *Macromolecules*. 2000;33(1):193–198. <https://doi.org/10.1021/ma9908503>
72. Li M., Xu Q., Wang L. Thermal conductivity of $(\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x)_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ ($x = 0, 0.1, 0.3$ and 0.5) ceramics. *Ceramics International*. 2012;38(5):4357–4361. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.080>
73. Jacobson N.S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993;76(1):3–28. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03684.x>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Анна Александровна Диденко – к.т.н., доцент кафедры «Инженерная графика», Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ (НИУ))

 **ORCID:** 0000-0002-2827-8077

 **E-mail:** yurishcheva@yandex.ru

Алексей Николаевич Астапов – к.т.н., доцент кафедры «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», МАИ (НИУ)

 **ORCID:** 0000-0001-8943-2333

 **E-mail:** lexxa1985@inbox.ru

Валентина Сергеевна Терентьева – д.т.н., профессор кафедры «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», МАИ (НИУ)

 **ORCID:** 0000-0002-0919-8442

 **E-mail:** k903ter@mai.ru

Anna A. Didenko – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor of the Department of Engineering Graphics, Moscow Aviation Institute (National Research University)

 **ORCID:** 0000-0002-2827-8077

 **E-mail:** yurishcheva@yandex.ru

Alexey N. Astapov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor of the Department of Advanced Materials and Technologies for Aerospace Application, Moscow Aviation Institute (National Research University)

 **ORCID:** 0000-0001-8943-2333

 **E-mail:** lexxa1985@inbox.ru

Valentina S. Terentieva – Dr. Sci. (Eng.), Full Professor of the Department of Advanced Materials and Technologies for Aerospace Application, Moscow Aviation Institute (National Research University)

 **ORCID:** 0000-0002-0919-8442

 **E-mail:** k903ter@mai.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. А. Диденко – формирование основной концепции, поиск и анализ литературы, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

А. Н. Астапов – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста статьи, формулировка и обоснование механизмов жаростойкости.

В. С. Терентьева – корректировка текста, корректировка выводов.

A. A. Didenko – formation of the main concept, search and analysis of the literature, writing the text, formulation of the conclusions.

A. N. Astapov – formation of the main concept, goal and objectives of the study, writing the text, formulation and justification of the heat resistance mechanisms.

V. S. Terentieva – correction of the text and conclusions.

Статья поступила 05.12.2022 г.

Доработана 17.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Received 05.12.2022

Revised 17.12.2022

Accepted 23.12.2022