

7. Шляпин С. Д., Иванов Д. А., Ситников А. И. // Технол. машиностроения. 2006. № 5. С. 5.
8. Иванов Д. А., Ситников А. И., Шляпин С. Д. // Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2008. № 3. С. 23.
9. Иванов Д. А., Иванов А. В., Шляпин С. Д. // Там же. 2010. № 4. С. 34.
10. Иванов Д. А., Иванов А. В., Шляпин С. Д. // Технол. легких сплавов. 2012. № 2. С. 78.
11. Гопиенко В. Г., Смагоринский М. Е., Григорьев А. А., Беллавин А. Д. Спеченные материалы из алюминиевых порошков. М.: Металлургия, 1993.
12. Буланов В. Я., Кватер Л. И., Долгаль Т. В. и др. Диагностика металлических порошков. М.: Наука, 1983.
13. Баринев С. М., Шевченко В. Я. Прочность технической керамики. М.: Наука, 1996.
14. Золоторевский В. С. Механические испытания и свойства металлов. М.: Металлургия, 1974.
15. Материаловедение: Учеб. для вузов / Под ред. Б. Н. Арзамасова, Г. Г. Мухина. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001.
16. Шевченко В. Я., Баринев С. М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993.

УДК 621.793 + 629.7

## Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы

© 2014 г. А. Н. Астапов, В. С. Терентьева

Московский авиационный институт (МАИ) (национальный исследовательский университет)

Статья поступила в редакцию 26.02.14 г., подписана в печать 26.03.14 г.

**А. Н. Астапов** – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения МАИ (125993, г. Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, 4). E-mail: Lexxa1985@inbox.ru.  
**В. С. Терентьева** – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: k903ter@mai.ru.

Статья является продолжением цикла публикаций авторов по тематике «Многofункциональные защитные покрытия для особотеппонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем». Проанализированы современные отечественные подходы к созданию однослойных и многослойных высокотемпературных защитных покрытий различных классов: стеклокерамических, получаемых разными методами; на основе оксидной керамики; бескислородных реакционно-связанных; микрокомпозиционных синергетического типа. Обращено внимание, что практически отсутствуют научно-прикладные исследования, направленные на разработку структурной и физико-химической моделей архитектуры покрытий, на обоснование их функционирования в условиях взаимодействия со скоростными потоками газов. Выбор химического состава покрытий и технологических приемов их формирования осуществляется в основном на эмпирической основе. Представлен ряд покрытий, заявленных как работоспособные в среде спокойного или слабозмущенного воздуха вплоть до температур 1600–2000 °С, однако судить об их защитной способности в условиях воздействия высокоэнтальпийных сверх- и гиперзвуковых кислородсодержащих газовых потоков не представляется возможным из-за недостаточности или отсутствия надлежащих данных. Особо выделены микрокомпозиционные покрытия синергетического типа на основе системы Si–TiSi<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub>–B–Y, разработанные в рамках оригинального концептуального подхода к созданию многоуровневой системы тепловой защиты теплонапряженных элементов конструкций из жаропрочных материалов гиперзвуковых летательных аппаратов и их двигательных установок. Детальный анализ их функционирования в составе единой конструктивной стенки с защищаемыми углеродсодержащими материалами позволит определить тенденции и направления последующих исследований авторов с целью совершенствования разработок.

**Ключевые слова:** углеродсодержащий материал, углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы (УУКМ и УККМ), графит, защита от окисления, высокотемпературное покрытие, газовая коррозия, эрозия, скоростной поток, гиперзвуковой летательный аппарат.

This article is continuation of authors' publication cycle on subject «Multifunctional protective c-e for extra heat-stressed elements of structure of hypersonic systems». There was made analysis of modern domestic approaches to creation of single-ply and multilayer protective coatings of various classes: glass-ceramic, receiving by means of different methods; on the base of oxide ceramics; oxygen-free reaction-bonded; microcomposite synergetic type. There was paid attention on full absence of applied science investigations, oriented on development of structured and physic-chemical models of coatings' architecture, substantiation it's functioning in the conditions of interaction with gas' high-speed flow. Selection of coatings' chemical composition and processing technology of its formation is realized basically on empirical base. There was presented a range of coatings, declared as workable in the still or weak perturbed air up to temperature 1600–2000 °C; however, there is not realistic estimate its protective capabilities in the conditions of impact of high entalpic ultra- and hypersonic oxygenated gas flow, owing lack or absence of appropriate data. Especially pinpointed microcomposite coatings of synergetic type Si–TiSi<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub>–B–Y, developed in the frame of original conceptual approach to creation of multilevel system of heat protection of heat-stressed construction elements from heat-resisting materials of hypersonic motor apparatus and its propulsion plants. Detailed analysis of its r within single constructive wall with protected carbonaceous material allows detect trends and directions of authors' follow-up study with the aim of development's improvement.

**Key words:** carbonaceous material, carbon-carbon and carbon-ceramic composite materials (CCCM), graphite, protection from oxidation, high-temperature coating, gas corrosion, erosion, high-speed flow, hypersonic motor apparatus.

## Введение

Первая статья [1] из цикла публикаций по тематике «Многофункциональные защитные покрытия для особотеплонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем» была посвящена обзору значимых программ и разработок в области гиперзвуковых технологий с целью выделения основных технических проблем в данной области. Результаты собственных теоретико-экспериментальных исследований позволили авторам рекомендовать для наиболее теплонапряженных элементов не охлаждаемых конструкций гиперзвуковых систем в качестве конструкционных материалов сплавы на основе тугоплавких металлов, углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы (УУКМ и УККМ). Широкое использование этих материалов до сих пор существенно сдерживается их крайне низкой либо недостаточной жаростойкостью в кислородсодержащих средах. Надежная защита от высокотемпературного окисления может существенно расширить температурно-временные интервалы их применения, а в большинстве случаев является единственно возможным способом реализации их жаропрочных характеристик и функциональных свойств.

Среди альтернативных по жаропрочности материалов особое внимание конструкторов привлекают углеродсодержащие материалы (УМ) – конструкционные графиты, УУКМ и УККМ, обладающие уникальным комплексом свойств [2, 3]: наивысшей из известных материалов удельной прочностью и жесткостью вплоть до температур  $t = 2000\div 2500$  °С и несклонностью при этом к ползучести, высокими характеристиками теплостойкости, ударной вязкости, коррозионной стойкости, стойкости к радиационному облучению и низкими температурными коэффициентами линейного расширения (ТКЛР). Снижение веса агрегатов при их применении обуславливает тенденцию приоритетного использования углеродсодержащих материалов в горячих элементах конструкций изделий ракетно-космической техники, в том числе гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА) и их двигательных установок (ДУ). К таким элементам, в частности, относятся элементы планера ГЛА (носовые конусы, обтекатели, экраны, ведущие кромки крыльев и оперения), элементы проточных трактов ДУ (воздухозаборники, сопловые блоки, вкладыши,

пилонны), корпуса радиационных источников тока, детали тормозных устройств, узлы крепления и пр.

Однако внедрение УМ в реальные теплонапряженные конструкции сопряжено с необходимостью их эффективной защиты от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии. Даже в среде спокойного воздуха газовая коррозия большинства УМ [2–4] начинается уже при  $t = 400\div 500$  °С и сопровождается образованием летучих оксидов СО (преимущественно) и СО<sub>2</sub>, а при  $t > 1300$  °С – приобретает катастрофический характер, вплоть до их полного выгорания. Использование их возможно только со специальными защитными покрытиями.

Традиционно применяемые покрытия на основе SiC позволяют для ряда эксплуатационных условий значительно повысить рабочие температуры изделий из углеродсодержащих материалов – вплоть до 1600–1700 °С. Но и указанный температурный интервал является скорее теоретическим, поскольку диффузионное взаимодействие в системе «УМ–SiC–покрытие–кислородсодержащая среда» и практически всегда имеющиеся в покрытиях технологические и эксплуатационные дефекты существенно снижают как температурные пределы их использования, так и эффективность их защитного действия в целом.

Разработке процессов и средств поверхностной защиты УМ от высокотемпературного окисления уделяется большое внимание. Имеются определенные успехи специалистов России и зарубежных стран в решении конкретных задач, однако их удельный вес, в ряду нерешенных, очень мал. В целом следует констатировать, что достижения в этой области существенно отстают от требований высокотемпературной техники. Это связано с особенностями окисления рассматриваемых материалов и отсутствием единой теории их защиты, создание которой само по себе относится к проблемным задачам.

Целью настоящего исследования явилось проведение критического анализа перспективных отечественных разработок в области защиты жаропрочных углеродсодержащих материалов от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках кислородсодержащих газов. Статья продолжает цикл публикаций авторов [1] по тематике «Многофункциональные защитные покрытия для особотеплонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем».

Объектом обзора являлись защитные покрытия и способы их формирования на жаропрочных углеродсодержащих материалах, предназначенных для работы в условиях воздействия кислородсодержащих сред (воздуха, продуктов сгорания высококалорийных топлив) при температурах, превышающих 1500–1600 °С. Особое внимание акцентировалось на покрытиях, способных защитить данные материалы от окисления и обеспечить низкие значения их эрозионного уноса при работе в сверх- и гиперзвуковых высокотемпературных потоках плазмы.

В обзоре приведены наиболее значимые достижения в этой области, выполненные, главным образом, в России и Украине, которые в той или иной мере заслуживают внимания.

## 1. Требования к защитным покрытиям, работающим в скоростных потоках кислородсодержащих газов

Анализ процессов взаимодействия защищенных покрытиями конструкционных материалов со скоростными потоками окислительного газа [1, 5–7] позволяет сформулировать в общем виде три группы требований к защитным покрытиям, полнота удовлетворения которых обеспечивает надежность и эффективность их работы в этих условиях.

*Первая группа* включает требования, обычно предъявляемые практически к любым защитным покрытиям, – их логично назвать *традиционными*:

- способность защищать основной материал от воздействия рабочей агрессивной среды;
- достаточная прочность сцепления с подложкой (адгезия) и механическая прочность (когезия);
- химическая совместимость с материалом основы, т. е. отсутствие химического взаимодействия на границе «подложка–покрытие» с образованием нежелательных фаз;
- близость ТКЛР покрытия и основы в целях предотвращения растрескивания при термостатировании и обеспечения заданной термостойкости;
- стабильность свойств при эксплуатации, т. е. обеспечение минимального взаимного влия-

ния на изменение физико-химических свойств как покрытия, так и основного материала.

Требования, вытекающие из необходимости обеспечения функциональных свойств поверхности конструкционного материала с покрытием, составляют *вторую группу* – для вышеприведенных условий эксплуатации их логично назвать *специальными*:

- эрозионная стойкость в скоростных высокотемпературных потоках кислородсодержащих газов;
- сверхбыстрое самозалечивание случайных дефектов самим материалом покрытия;
- способность кратковременно выдерживать локальные аномальные перегревы;
- высокая степень черноты поверхности;
- низкая каталитическая активность поверхностных слоев;
- гидрофобность.

К *третьей группе* требований относятся технологические:

- простота и воспроизводимость способа формирования покрытия;
- применимость метода нанесения покрытия на элементы конструкций различной сложности;
- возможность ремонта, обработки, нанесения слоев регулируемой толщины;
- качество и чистота поверхности.

Таким образом, защитное покрытие в комплексе должно удовлетворять целому ряду перечисленных выше требований, определяемых условиями работы конкретного агрегата или его конструктивного элемента.

## 2. Однослойные жаростойкие покрытия на углеродсодержащие материалы и методы их формирования

Среди однослойных защитных покрытий, работоспособных на УМ при температурах на поверхности конструкционной стенки<sup>1</sup>  $t_w \geq 1500$  °С, заслуживают внимания оксидные, интерметаллические и металлокерамические покрытия.

<sup>1</sup> Конструкционная стенка – многослойный пакет, один из слоев которого представляет собой защищаемый конструкционный материал (подложку), а остальные – многослойное защитное покрытие, каждый слой которого предназначен для выполнения одной или нескольких функций, диктуемых условиями эксплуатации.

В качестве компонентов оксидных покрытий наиболее часто используются тугоплавкие оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  и др. [8–10], наносимые, как правило, методами газотермического напыления или с помощью электрофореза с последующей термообработкой. Однако чисто оксидные покрытия малоперспективны для защиты УМ из-за высокой хрупкости оксидов, существенной разницы в теплофизических характеристиках материалов основы и покрытия, приводящих к растрескиванию защитного слоя при резкой смене температур, термоциклировании и термоударах, а также из-за отсутствия резерва компонента, обеспечивающего восстановление покрытия при появлении случайных дефектов. Поэтому тугоплавкие оксиды преимущественно применяются как составная часть комплексных – многослойных, композиционных жаростойких покрытий, особенно при необходимости помимо защиты от высокотемпературной газовой коррозии обеспечить теплоизоляционные свойства поверхностных слоев защищаемых деталей.

Наиболее широко при создании однослойных защитных покрытий на УМ используются различные интерметаллические и металлокерамические бескислородные соединения и их композиции [8–11]. В качестве основных структурных составляющих применяются тугоплавкие алюминиды, бориды, силициды, карбиды или их сплавы, способные образовывать на поверхности при окислении защитные оксидные пленки. Большинство из этих соединений термодинамически устойчивы вплоть до температур их плавления, обладают достаточно высоким сопротивлением высокотемпературной газовой коррозии и эрозионному уносу, что может быть еще более усилено дополнительным легированием, имеют достаточную прочность адгезионной связи с углеродсодержащей подложкой и высокую стойкость к диффузионному «рассасыванию» в ней. В качестве легирующих элементов наиболее часто используют Cr, Ti, Al, Si, Hf, Zr и др., которые благодаря их высокому сродству к кислороду способны при высокотемпературном окислении образовывать на поверхности покрытий тугоплавкие оксидные пленки соответствующих оксидов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.), либо твердые растворы других компонентов покрытий в этих оксидах, либо

комплексные оксиды ( $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$  и др.) с высокой защитной способностью.

Анализ литературных данных [8–11] показывает, что при температурах на поверхности конструкционной стенки  $t_w < 1600^\circ\text{C}$  в условиях окислительных сред с кратковременными подъемами температур вплоть до  $t_w = 1700\div 1750^\circ\text{C}$  большей надежностью обладают покрытия, основу которых составляют высшие силициды металлов IV–VI групп (Nb, Ta, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Hf) Периодической системы элементов и SiC. Сопротивление их высокотемпературной газовой коррозии обусловлено малой растворимостью кислорода в их решетках и термодинамически предпочтительным формированием на поверхности при окислении стекловидной пленки кремнезема, первоначально преимущественно аморфного строения. Однако при дальнейшем окислении она склонна к кристаллизации, что крайне негативно влияет на жаростойкие свойства силицидов. Кристаллизация сопровождается резким увеличением скорости окисления, что приводит к достаточно быстрой потере защитной способности покрытий. К тому же простым тугоплавким силицидам присущ целый ряд недостатков, главные из которых – склонность к катастрофическому разрушению в результате межкристаллитной коррозии при  $t_w = 600\div 800^\circ\text{C}$ , известной под названием «дисилицидной чумы» [8], недостаточная способность к самозалечиванию дефектов в покрытиях на их основе, существенные различия в ТКЛР в сравнении с УМ. Эти недостатки в той или иной мере устраняются с помощью дополнительного легирования. Поэтому силицидные жаростойкие покрытия преимущественно многокомпонентные или комплексные. Основой большинства из них является  $\text{MoSi}_2$ , имеющий наилучшую из всех простых силицидов жаростойкость [8].

В целом однослойные покрытия не способны обеспечить комплекс многочисленных требований (см. разд. 1), предъявляемых к поверхности конструкционных материалов. Поэтому в последнее время основное внимание уделяется разработке более сложных – многослойных, композиционных защитных покрытий. Однослойные покрытия (преимущественно SiC, карбиды переходных металлов IV, V групп и высшие бориды металлов IV группы) в основном используются в



качестве промежуточных слоев в системе «УМ – жаростойкое покрытие», выполняющих барьерно-компенсационные функции.

### 3. Многослойные, композиционные покрытия на углеродсодержащие материалы и методы их формирования

Анализ литературных и патентных источников по многослойным покрытиям для защиты УМ от газовой коррозии и эрозии показал, что практически отсутствуют теоретические разработки направленного получения таких покрытий с заранее заданными свойствами. В основном преобладает эмпирический подход. Существуют различные варианты исполнения многослойных покрытий, но все они, как правило, включают в себя набор из следующих слоев:

- *основной (жаростойкий) слой*, обеспечивающий надежную защиту от высокотемпературной газовой коррозии и эрозионного уноса защищаемого материала в широком диапазоне эксплуатационных условий;

- *антикаталитический слой*, обладающий низкой реакционной способностью поверхности, контактирующей с диссоциированным и/или ионизированным потоком газа, по отношению к экзотермическим реакциям гетерогенной рекомбинации атомов кислорода, азота и водорода в пограничном слое;

- *барьерно-компенсационный слой*, основное назначение которого – препятствовать диффузионному «рассасыванию» покрытия при высокотемпературном взаимодействии с материалом подложки, а также нивелировать напряжения, возникающие из-за разности в ТКЛР покрытия и защищаемого материала.

Ниже представлены результаты критического анализа многослойных высокотемпературных покрытий с классификацией их по типу материала, используемого в качестве основного (жаростойкого) слоя, и способам их получения.

#### 3.1. Стеклокерамические покрытия на основе силикатного стекла и тугоплавких соединений

Одним из распространенных подходов к выбору композиции основного слоя высокотемпера-

турного покрытия является подбор состава тугоплавких соединений, находящихся при эксплуатации изделия в вязкопластичном состоянии. Такое состояние достигается использованием в качестве матрицы тугоплавких боро- или алюмоборосиликатных стекол, в которые для повышения жаропрочности дополнительно вводятся армирующие частицы силицидов, карбидов, боридов (реже – оксидов и нитридов) металлов IV–VI групп [8, 12, 13]. Размягчение стекломатрицы уже при умеренно высоких температурах (1200–1400 °С) приводит к релаксации возникающих в покрытиях термических напряжений. Подбором керамических добавок и варьированием их количества можно в достаточно широких пределах изменять ТКЛР покрытий и в определенной степени согласовывать их с ТКЛР подложки. Такой подход использован при создании многофункционального стеклосилицидного покрытия М-46 в системе тепловой защиты советского орбитального космического самолета (ОКС) «Буран» [14]. Им были защищены носовой обтекатель фюзеляжа и 44 секции носка крыла ОКС «Буран», изготовленные из УККМ класса C–SiC «Гравимол» и «Гравимол-В» соответственно. Основные этапы формирования стеклокерамических покрытий на основе силикатных стекол и тугоплавких соединений можно показать на примере М-46.

Покрытия типа М-46 представляют собой композиционный материал системы «силикатное стекло – дисилицид молибдена» [15], наносимый на УМ по шликерно-обжиговой технологии. Шликерная суспензия, состоящая из смеси порошков тугоплавкого алюмоборосиликатного стекла (в мас. %:  $\text{SiO}_2 - 41 \div 47$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - 8 \div 10$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1 \div 3$ ),  $\text{MoSi}_2$  ( $40 \div 50$  мас. %) и связующего органической природы, наносится на поверхность защищаемых деталей краскораспылителем или кистью. После высушивания осажденного шликерного слоя производится термообработка деталей в инертной атмосфере при температуре 1300–1500 °С в течение ~ 30 мин для формирования покрытия. Стеклообразные составляющие, находясь при этих температурах в расплавленном состоянии, формируют жаростойкую матрицу с равномерно распределенными в ней частицами дисилицида и борида молибдена. Последние, повышая тугоплавкость покрытия за счет обеднения стеклофазы оксидом бора, образуются при взаимодействии нагретого до 1400 °С стекло-

расплава и  $\text{MoSi}_2$ . Формирование переходного слоя на границе «покрытие–подложка» с монотонно изменяющимися свойствами приводит к увеличению прочности сцепления покрытия с защищаемым материалом. Для создания герметичного газоплотного покрытия оптимальной (200–400 мкм) толщины по указанной технологии получают 2–3 слоя.

Окислительные процессы в покрытии осуществляются в процессе остекловывания в инертной среде только за счет кислорода расплава. При нагреве до указанных температур происходит частичное окисление  $\text{MoSi}_2$  с образованием на его поверхности газонепроницаемой, прочно удерживаемой стекловидной пленки диоксида кремния. Выступая аморфизаторами [15], оксиды бора и алюминия уменьшают способность к кристаллизации и структурированность образуемого легированного стекла, делают покрытие более стабильным по свойствам, особенно при высоких температурах, и технологичным при формировании. Кроме того, согласно [15], введение оксида алюминия улучшает смачивание покрытием углеродсодержащей подложки и благоприятно сказывается на повышении вязкости покрытия при высоких температурах, что существенно замедляет скорость его разрушения. Изменением содержания дисилицида молибдена в покрытии можно достичь (при 46 мас.%  $\text{MoSi}_2$ ) полного совпадения ТКЛР покрытия и УККМ класса C–SiC. Такой состав приводится как оптимальный в системе «силикатное стекло – дисилицид молибдена» [16].

Основным преимуществом рассмотренного типа стеклосилицидных покрытий является их высокая стойкость к тепловым ударам. Это связано с высокой термостабильностью фазового состава, хорошим соответствием ТКЛР покрытия и углеродсодержащей подложки, а также с тем, что материал покрытия при температурах выше 1200 °C находится в вязкопластичном состоянии, позволяющем релаксировать возникающие термические напряжения. Кроме того, указанное состояние обеспечивает самозалечивание мелких дефектов покрытия, возникающих в процессе эксплуатации.

Анализ публикаций [15–18], посвященных всесторонним исследованиям защитной способности стеклосилицидных покрытий типа М-46, позволяет отметить их достаточно высокую окислительную стойкость при статическом окислении на воздухе ( $\tau = 1000$  ч при  $t_w = 1500$  °C), а также при

испытании образцов в потоке диссоциированного воздуха в условиях многопараметрического моделирования режимов входа ОКС в плотные слои атмосферы (30 десятиминутных циклов при  $t_w = 1480$  °C,  $P_w = 1,3 \div 91,2$  кПа).

Попытки поднять температуру поверхности выше 1500–1550 °C в условиях взаимодействия М-46 с потоком диссоциированного воздуха приводят к резкому неконтролируемому повышению температуры вплоть до  $t_w \geq 1800$  °C, сопровождающемуся бурным газовыделением из объема материала через расплавленное покрытие и нарушением сплошности последнего. Это явление в работах [17, 18] названо «кипением» покрытия. Авторы этих работ, исследуя механизм «кипения», пришли к выводу, что он обусловлен экзотермической реакцией взаимодействия  $\text{MoSi}_2$  с атомарным кислородом, содержащимся в набегающем потоке диссоциированного воздуха. В связи с этим логично было для повышения предельной температуры эксплуатации покрытия либо уменьшить количество, либо полностью заменить дисилицид молибдена другими керамическими наполнителями, например карбидом кремния, оксидами гафния и иттрия.

В работе [19] показано, что частичная замена  $\text{MoSi}_2$  в составе покрытия карбидом кремния позволяет поднять температуру эксплуатации УККМ класса C–SiC до  $t_w = 1600$  °C. Подтверждением являются положительные результаты статических испытаний образцов с покрытиями на термостойкость (100 десятиминутных циклов при  $t_w = 1600$  °C с охлаждением на воздухе). Также установлено, что полная замена дисилицида молибдена карбидом кремния нецелесообразна, так как приводит к снижению максимальной температуры использования покрытия (100 десятиминутных циклов при  $t_w = 1400$  °C с охлаждением на воздухе). Авторы [19] полагают, что это связано с плохой смачиваемостью SiC стеклорасплавом в процессе формирования покрытия и появлением на его поверхности в процессе эксплуатации незначительного количества  $\alpha$ -кристобалита при окислении карбида кремния. В результате ухудшаются защитные и залечивающие свойства оксидных слоев, что способствует локальному растрескиванию покрытия и увеличению скорости окисления.

Широкое варьирование химического состава стекломатриц [8, 13, 19, 20] и количества стеклофазы (от 5 до 80 мас.%) [12] также не позволило под-

нять температуры эксплуатации УМ со стеклокерамическими покрытиями выше  $t_w = 1400 \div 1600$  °С в статических условиях работы на воздухе ни при использовании шликерно-обжиговой технологии их нанесения [8, 12, 19], ни при их формировании безобжиговым способом [20]. Объясняется это в работах [19, 21] недостаточной растекаемостью расплава в процессе стеклования матрицы, а в работе [12] – низкой вязкостью размягченной при температурах эксплуатации стеклообразной фазы. Последнее обстоятельство нередко приводит к стеканию стеклокерамических покрытий с подложек. Безобжиговые покрытия обладают к тому же невысокой адгезией с защищаемой поверхностью вследствие плохой смачиваемости УМ [22].

Улучшить растекаемость и повысить за счет этого температуроустойчивость ранее разработанных защитных покрытий на УМ при рабочих температурах до 1600 °С предложили авторы изобретения [21]. Запатентованное ими покрытие имеет следующий химический состав, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 0,1÷10,0;  $\text{SiB}_4$  – 0,1÷0,5;  $\text{MoSi}_2$  – 0,2÷5,0;  $\text{SiC}$  – 1,5÷10,0;  $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_{0,25}$  (поликарбосилан) – 74,5÷98,1. Нанесение покрытия осуществляется в процессе пропитки при комнатной температуре образцов из УККМ, погруженных на 10 ч в эксикатор с суспензией вышеуказанного состава, и последующей сушки извлеченных из суспензии образцов при температуре 150 °С в течение 3 ч. Отмечается, что для достижения заявленных в патенте свойств формировать покрытие необходимо в инертной среде, поднимая температуру до 700 °С со скоростью ~ 1 °С/мин. В результате образуется сложная кристаллическая фаза  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{MoSi}_2 \cdot \text{SiB}_4$ , обеспечивающая повышенную растекаемость покрытия и его температуроустойчивость на УККМ. Однако в своем более позднем патенте [23] авторы указывают на недостаточные термостойкость и сцепление покрытия с защищаемым УККМ. Устранить эти недостатки предлагается с помощью дополнительного введения в состав суспензии порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{TiC}$  [23]. Температура формирования такого модифицированного покрытия увеличивается до 800 °С со скоростью подъема ~ 5 °С/мин. Образующаяся в процессе формирования мелкозернистая структура со сложными кристаллическими фазами  $3\text{SiO}_2 \cdot \text{SiC}$  и  $2\text{Si}_2\text{N}_4 \cdot \text{SiB}_4 \cdot \text{BaO}$  обеспечивает повышение термостойкости УККМ с покрытием (50 циклов без раз-

рушений по режиму 20 °С  $\leftrightarrow$  1200 °С) и увеличение адгезии покрытия к защищаемому УККМ. Заявляемая температуроустойчивость УККМ класса C-SiC с предлагаемым покрытием составляет 1600 °С на воздухе. Конкретизация температурно-временных эксплуатационных параметров, при которых сохраняются защитные свойства покрытий, в патентах [21, 23] не приводится, отсутствует также информация об их защитной способности в динамических потоках высокотемпературных газов.

Повысить температуры эксплуатации покрытий стеклокерамического класса за счет снижения каталитичности их поверхности предложили авторы изобретения [24]. Учитывая, что наименьшей каталитичностью обладает поверхность чистого кремнезема, технический результат достигается нанесением на основной шликерный слой системы «силикатное стекло – тугоплавкое соединение» дополнительного слоя, состоящего только из силикатного стекла и связующего органической природы. Возможны несколько вариантов исполнения указанного способа, отличающихся друг от друга видами последующей термообработки (ТО). В первом варианте проводится совместная ТО обеих нанесенных композиций в инертной или кислородсодержащей среде при 1200–1450 °С. В другом варианте ТО выполняется дважды: после нанесения основного слоя шликера – в вакууме при 950–1200 °С и после нанесения дополнительного слоя – в инертной или кислородсодержащей атмосфере при 1200–1450 °С. Второй вариант представляется более предпочтительным, поскольку при ТО в вакууме формируется тонкий поверхностный газонепроницаемый слой из стеклорасплава, предотвращающий проникновение газов в поры подложки в процессе последующей ТО после нанесения дополнительного слоя в инертной или кислородсодержащей атмосфере. Давление атмосферы при второй ТО способствует снижению пористости основного слоя покрытия и его плотному прилеганию к подложке. В результате вероятность прорыва покрытия давлением газов из подложки существенно уменьшается, что наряду с наличием на поверхности покрытия пленки силикатного стекла с низкой каталитической активностью предопределяет повышение предельной температуры его эксплуатации.

Высокотемпературные испытания образцов из УМ с такими покрытиями, проведенные в по-



токе ионизированной воздушной плазмы при давлении  $P_w = 5 \div 20$  кПа, позволили авторам [24] установить предельные для этих условий рабочие температуры в зависимости от времени эксплуатации: при длительности воздействия потока 600 с они достигают 1650 °С, однако с увеличением продолжительности до 10 000 с существенно снижаются – вплоть до 1300 °С.

Для повышения рабочих температур стеклосилицидных покрытий класса М-46 авторы публикации [12] применяли в качестве матрицы более тугоплавкие стекла с малым содержанием борного ангидрида  $B_2O_3$ , а также безборное стекло с высокой долей кремнезема – до 95 мас.%. Кроме того, было увеличено содержание дисилицида молибдена. В результате сопротивление окислению защищенных покрытием образцов из УМ на воздухе при конвективном теплообмене с окружающей средой сохранялось до 1700 °С в течение 1 ч. При большей выдержке на острых кромках образцов в покрытиях появлялись дефекты. Образующийся при этой температуре стеклорасплав имел недостаточную вязкость, что приводило к стеканию покрытия с подложки.

В качестве обобщения можно заключить, что использование стеклорасплавов разных составов, армированных различными по природе и количеству тугоплавкими частицами, дает большие возможности для регулирования свойств основного слоя защитных покрытий, а также для управления процессом формирования покрытий путем изменения вязкости стекла и реологических свойств шликерных суспензий. Расплав стекломатрицы обеспечивает смачивание частиц наполнителя и подложки, снижение пористости композиции и залечивание дефектов. Однако следует согласиться с авторами работы [12], в которой убедительно показано, что покрытия, содержащие даже самую вязкую кремнеземную стеклообразную фазу в виде компонента исходной порошковой смеси, принципиально не могут выполнять защитные функции длительное время при температурах, превышающих 1600–1700 °С, даже в условиях статического взаимодействия с воздушной средой.

К одному из направлений повышения эффективности защитного действия стеклокерамических покрытий относятся разработки, основанные на формировании жаростойкого слоя композиционных покрытий посредством реакционного синтеза

стеклофазы на воздухе, капсулирующей исходные тугоплавкие компоненты и тормозящей диффузию кислорода в глубь защищаемого материала.

### 3.2. Стеклокерамические покрытия, полученные реакционным синтезом тугоплавких соединений

В основе получения рассматриваемых покрытий лежит образование стеклофазы путем реакционного синтеза в процессе термообработки на воздухе бескислородных соединений [25–34] или более сложных композиций из тугоплавких оксидов, бескислородных керамик и стеклообразующих элементов (Si, B, Ge и др.) [35–40]. Синтезированные таким образом жаростойкие покрытия являются сложными многокомпонентными системами и представляют собой композит из прочной тугоплавкой матрицы, сформированной спеченными частицами керамики, и пластичной стеклофазы, заполняющей межфазные области, поры, трещины и капиллярные каналы в матрице и образующей при окислении защитный оксидный слой. Неокисленные компоненты, взаимодействуя в процессе высокотемпературной эксплуатации с кислородом, пополняют покрытие стеклофазой и другими оксидами, играя регенерирующую роль. Варьирование химическим составом и регулирование процессами химических и фазовых превращений при синтезе основного слоя дают широкие возможности целенаправленного управления структурой покрытий, позволяют обеспечить достаточно высокие рабочие температуры.

Перспективным для этого класса покрытий является использование прекурсоров системы  $ZrB_2$ – $MoSi_2$  [27–29]. Покрытия получают путем термообработки на воздухе нанесенных на УМ шликерных слоев. В качестве пленкообразующего вещества применяется золь кремниевой кислоты с размером частиц основной фракции 20 нм. Благодаря высокой реакционной способности нанодисперсные частицы  $SiO_2$  ускоряют процессы растекания оксидного расплава и синтеза газонепроницаемой оксидной пленки, снижают температуру формирования защитных покрытий с 1400 до 1100 °С. В результате на поверхности образуются новые высокотемпературные кристаллические фазы – силикат циркония  $ZrSiO_4$ ,  $\alpha$ -кristобалит и  $H_3BO_3$ . Основная кристаллическая составляющая окисленного слоя –  $ZrO_2$  моноклинной модификации.



Среди достоинств следует указать на достаточно высокую термостойкость покрытий на УМ – не менее 10 циклов без появления видимых поверхностных дефектов при термоциклировании  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  с 30-минутными выдержками при  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако предельные их рабочие температуры невысоки  $\sim 1400\div 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а данные об их защитной способности в скоростных потоках отсутствуют.

Использование в качестве прекурсоров материалов системы  $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$  с добавками B, Si, Cr [34] позволило увеличить вязкость стеклорасплава за счет существенного снижения в нем доли борного ангидрида и, как следствие, повысить температуры эксплуатации УМ с синтезированными на их поверхности покрытиями до  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  на воздухе.

Увеличению вязкости стеклорасплавов в системах « $\text{ZrB}_2$  – кремнийсодержащее соединение ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiB}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Si,  $\text{SiO}_2$  и др.)» способствует образование новых фаз ( $\text{SiB}_4$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ , BN,  $\text{B}_6\text{O}$ ) при высокотемпературном взаимодействии в процессе окисления кремнийсодержащего соединения с компонентами синтезированного боросиликатного стекла [30]. Однако температурный интервал предельной защитной способности лучших из этих покрытий в условиях спокойного воздуха по-прежнему не превышает  $1500\text{--}1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  [25–33]. По всей вероятности, это связано с высокой диффузионной проницаемостью кислорода в  $\text{ZrO}_2$ , которая уже при  $1300\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет  $\sim 1 \cdot 10^{-9}\text{ г/(\text{см} \cdot \text{с})}$  (так же как и у других тугоплавких оксидов –  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и пр.). Для сравнения – проницаемость кислорода в  $\text{SiO}_2$  в указанном интервале температур не превышает  $\sim 1 \cdot 10^{-13}\text{ г/(\text{см} \cdot \text{с})}$  [41]. Кроме того, при температурах  $1100\text{--}1200$  и  $1700\text{--}1900\text{ }^{\circ}\text{C}$  оксиды  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  соответственно испытывают полиморфные превращения (происходит переход от моноклинной к тетрагональной кристаллической решетке) [9, 42, 43], сопровождающиеся дополнительным увеличением скорости диффузии в них кислорода.

Авторы изобретений [37–39] предложили оригинальный подход к «конструированию» основного (жаростойкого) слоя покрытий на основе гафнийсодержащих соединений, частично исключив при этом вышеуказанные недостатки  $\text{HfO}_2$ . Подход опирается на использование концепции недоокисленных покрытий [35]. Структурная схема этих покрытий основана на введении в состав жаростойкого слоя (помимо тугоплавкого окси-

да  $\text{HfO}_2$  –  $60\div 65\text{ мас.}\%$ ) значительного количества неокисленных Hf-содержащих соединений ( $\text{HfB}_2$  –  $6\div 10\text{ мас.}\%$ ,  $\text{HfSi}_2$  –  $7\div 10\text{ мас.}\%$ ) и компонентов, способных к стеклообразованию (Si –  $4\div 6\text{ мас.}\%$ , B –  $2\div 4\text{ мас.}\%$ ,  $\text{SiB}_4$  –  $2\div 4\text{ мас.}\%$ ). Защитные свойства покрытий зависят не столько от величины коэффициента диффузии кислорода в них, сколько от наличия соединений-ловушек, связывающих кислород. Продукты окисления этих соединений являются основными компонентами покрытия. Дополнительное легирование  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $10\text{--}15\text{ мас.}\%$ ) стабилизирует моноклинную модификацию  $\text{HfO}_2$  без существенного уменьшения температуры плавления [42]. Введение в состав композиции тетраборида кремния ( $\text{SiB}_4$ ) повышает степень черноты покрытия и, следовательно, увеличивает тепловые потоки, отводимые от поверхности посредством излучения. Синтез покрытий осуществляется в атмосфере воздуха при  $t_w = 1350\div 1370\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Толщина их в свежесформированном состоянии составляет  $\sim 100\text{ мкм}$ .

Приведенные в [37–39] данные по термостойкости этих покрытий на УККМ класса C–SiC показывают высокую защитную способность лучших из них в течение 30 циклов окисления на воздухе по режиму  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  с выдержкой при  $t_{\text{max}} = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 50 с. Однако столь значительные результаты получены при атмосферном давлении ( $1,0 \cdot 10^5\text{ Па}$ ) в спокойном воздухе. Картина существенно изменяется при циклическом нагреве в дозвуковом потоке воздуха (скорость потока  $20\text{ м/с}$ ) и варьировании давления:  $P_w = 3,0 \cdot 10^3\div 1,0 \cdot 10^5\text{ Па}$  [35]. Продолжительность одного цикла таких испытаний составляла около 31,5 мин: за первые 1,0–1,5 мин индукционным нагревом достигалась постоянная рабочая температура, следующие 20 мин составляли рабочий период испытания образцов при фиксированных значениях температуры, давления и скорости газового потока. Цикл заканчивался 10-минутной паузой после выключения генератора нагрева. Сами авторы [35] отмечают, что параметры эксперимента грубо соответствовали условиям нагрева теплонагруженных элементов конструкций возвращаемых космических летательных аппаратов (КЛА). Однако даже в таких «мягких» условиях испытаний обнаружено, что время жизни (долговечность) покрытий существенно зависело от давления внешней газовой среды, уменьшаясь

от 25 циклов при  $1,0 \cdot 10^5$  Па до 1 цикла при давлении  $3,0 \cdot 10^3$  Па уже при  $t_w = 1662$  °С. С повышением температуры при фиксированном давлении долговечность покрытий также снижалась. При давлении воздуха  $1,0 \cdot 10^4$  Па время жизни покрытия изменялось от 50 циклов при 1380 °С до 5 циклов при 1690 °С. Предельная температура, при которой покрытия в атмосфере воздуха при давлении  $1,0 \cdot 10^5$  Па выдержали только один цикл нагрева, не превышала  $t_{w\max} \leq 1847$  °С [35].

Расчетные оценки, проведенные в работе [35], показывают, что основным механизмом потери защитных свойств покрытий рассмотренного типа на высокотемпературных стадиях циклических испытаний ( $t_w > 1650$  °С) при пониженных давлениях является превалирование скорости испарения стеклофазы над ее образованием. Так, при  $t_w = 1650$  °С и  $P_w = 1,0 \cdot 10^4$  Па слой стеклофазы толщиной  $\sim 1$  мкм испаряется за несколько секунд даже при небольших скоростях газового потока. При температурах, значительно превышающих 1650 °С, внешний слой стеклофазы существовать не может, испарение будет иметь место непосредственно из пор оксида  $\text{HfO}_2$ , заполненных  $\text{SiO}_2$ . При этом поток кислорода к реакционной поверхности резко возрастает из-за большой разницы в диффузионной проницаемости кислорода в  $\text{SiO}_2$  и  $\text{HfO}_2$ . В случае практически полной переработки неокисленных компонентов покрытия в оксиды поток кислорода доставляется к барьерному слою, представленному  $\text{SiC}$  и  $\text{HfC}$ . Потеря защитных свойств покрытий на заключительной стадии их существования обусловлена появлением и ростом газонаполненных пузырей, трещин и отслоений. Это объясняется действием летучих соединений  $\text{SiO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ , упругость паров которых превышает низкое давление (0,03–0,1 атм) окружающей среды [36].

Следует также отметить, что приведенные в литературных источниках сведения об эффективности защитного действия покрытий этого типа на УМ [35–40] очень противоречивы. Имеются отрывочные данные [36] о положительных результатах испытаний образцов из УККМ класса  $\text{C-SiC}$ , защищенных рассмотренными покрытиями, в течение 10 циклов по 20 мин при  $t_R = 1650$  °С\*; 8 циклов по 10 мин при  $t_R = 1950$  °С и 3 циклов по

15 мин при  $t_R = 2000$  °С в сверхзвуковом потоке диссоциированного воздуха ( $V_{\text{потока}} = 1700$  м/с). Отсутствие достоверных сведений о степени черноты и каталитической активности указанных покрытий затрудняет определение истинных температур на поверхности ( $t_w$ ), реализованных в процессе стендовых испытаний.

Однако наш практический опыт показывает, что цирконий- и гафнийсодержащие покрытия при приближении значений  $t_w$  к 1750–1800 °С утрачивают способность переизлучать в окружающее пространство большую часть теплового потока из-за резкого снижения степени их черноты («белизна» высших оксидов металлов титановой подгруппы [13]), что приводит к практически мгновенному неконтролируемому разогреву поверхности, сопровождающемуся «кипением» покрытий и их разрушением. Это сводит к минимуму надежность указанных покрытий, особенно когда в условиях эксплуатации велика вероятность кратковременных забросов температур выше расчетных значений. К тому же остается открытым вопрос, способны ли рассматриваемые покрытия обеспечить надежную защиту деталей КЛА сложной геометрии (например, в окрестностях острых кромок и областях интерференции скачков уплотнения).

Таким образом, можно резюмировать, что стеклокерамические покрытия, полученные реакционным синтезом тугоплавких соединений, можно использовать для защиты УМ от окисления в спокойном воздухе при атмосферном давлении в достаточно широком интервале температурно-временных режимов (вплоть до  $t_w = 2000$  °С,  $\tau \leq 25$  мин [39]). Однако они не в состоянии обеспечить защиту от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии теплонапряженных элементов конструкций изделий ракетно-космической техники, работающих в условиях нестационарного взаимодействия со сверх- и гиперзвуковыми потоками кислородсодержащей плазмы. К тому же образование при синтезе основного слоя покрытия стеклообразующего расплава, капсулирующего как исходные соединения, так и продукты реакций, приводит к невозможности длительного применения покрытий этого класса при  $t_w > 1600 \div 1700$  °С (по тем же причинам, что и в разд. 3.1).

Поэтому как альтернатива разработаны многочисленные покрытия, не содержащие в основном слое стеклообразной фазы.

\*  $t_R$  – яркостная температура поверхности образцов с покрытиями – интегральный показатель, суммирующий излучательные свойства и каталитичность слоев ( $t_w = t_R \epsilon_\lambda$ , где  $\epsilon_\lambda$  – степень черноты полного излучения,  $\epsilon_\lambda < 1$ ).

### 3.3. Покрyтия на основе оксидной керамики

Покрyтия, в которых основной слой состоит из тугоплавких оксидов или более сложных синтетических композиций на основе оксидной керамики, привлекают внимание главным образом из-за возможности использования термостабильности во времени многих оксидных систем при температурах вплоть до  $t_w = 1800\div 2500$  °C. В то же время тугоплавкие оксиды имеют высокую кислородную проницаемость при высоких (1500–1900 °C) и, особенно, сверхвысоких (1900–2500 °C) температурах [9, 41] и не могут служить эффективным барьером для диффузии кислорода из окружающей среды к углеродсодержащим материалам. Летучесть оксидов алюминия и хрома ограничивает их применение сравнительно невысокими температурами [9, 36]. Давление насыщенных паров для них при температуре 1730 °C достигает 0,57 и 0,5 Па соответственно. Для сравнения – упругость паров SiO<sub>2</sub> при этой же температуре составляет  $10^{-5}$  Па [9]. Другим существенным недостатком как самих оксидных покрyтий, так и образующихся при высокотемпературном окислении оксидных пленок на покрyтиях других классов на УМ является их склонность к растрескиванию вследствие существенных различий в теплофизических характеристиках защищаемых материалов и покрyтий. Усилия разработчиков оксидных покрyтий направлены, главным образом, на устранение вышеназванных недостатков.

Способы получения защитных покрyтий данного класса достаточно разнообразны [8, 9, 43–58]. Многие относительно простые по составам оксидные покрyтия получают пропиткой защищаемого УМ расплавами или растворами солей тугоплавких металлов с последующей термообработкой в печи, воздействием электрического тока или потока ионизированной плазмы. Активно применяются различные методы газотермического напыления порошкового материала, соответствующего конечному составу покрyтия.

Для увеличения эффективности защитного действия плазменных покрyтий, обладающих в исходном состоянии значительной пористостью, разработаны различные способы повышения их газоплотности. Один из достаточно эффективных способов включает введение в напыляемый порошок, содержащий преимущественно оксиды, металлической добавки [44, 45]. Последняя в процессе

формирования покрyтия или его эксплуатации в окислительных средах взаимодействует с компонентами жаростойкой основы с образованием вязкопластичных оксидных соединений шпинельного типа со значительно более низкой диффузионной проницаемостью кислорода. Частично заполняя поры и микротрещины в формирующемся слое, такие оксидные соединения уменьшают газопроницаемость, снижают хрупкость покрyтия за счет увеличения способности к релаксации термических и механических напряжений. Авторы [44, 45] сообщают об успешной апробации способа в плазменном покрyтии на основе оксида алюминия, разработанном для защиты деталей авиационных ДУ из УУКМ. Введение ~ 10 мас.% Al в шихту из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при напылении на силицированный УУКМ привело к 18-кратному уменьшению эрозионного уноса сформированного покрyтия в потоке (20–25 м/с) продуктов сгорания бензина при температуре  $t_w = 1000\div 1200$  °C и коэффициенте избытка воздуха 4,5–5,5 по сравнению с напыленным покрyтием без добавки Al (0,021 и 0,38 г соответственно). Создание промежуточного слоя между подложкой и покрyтием, сформированного плазменным напылением порошков состава (мас.%): Al – 5, TiC – 5, SiC – 30, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O – 30, борная кислота – 30, существенно нивелирует разницу в ТКЛР покрyтия и УУКМ, значительно повышает адгезионную прочность и более чем на порядок снижает эрозионный унос по сравнению с покрyтием без подслоя (0,0012 и 0,021 г соответственно). К сожалению, ни в этих, ни в более поздних публикациях [46, 47] авторы не приводят температурно-временные режимы работоспособности данного покрyтия и предельные характеристики его возможной эксплуатации.

Заслуживает внимания оригинальный способ [48] получения высокотемпературных материалов, используемых в качестве покрyтий для защиты от газовой коррозии термонагруженных деталей газовых турбин и двигателей внутреннего сгорания. Он включает электронно-лучевой нагрев керамического слитка из стабилизированного диоксида циркония, установленного в водоохлаждаемом тигле, его испарение и последующую конденсацию парового потока на нагретой подложке в вакууме, причем в качестве конденсируемого материала применяют смесь металлов (сплавов) и оксидов, имеющих различную упругость пара при температуре испа-



рения, при этом данная смесь представляет собой спрессованный и отожженный в вакууме штабик, а само градиентное покрытие получают путем последовательного испарения и конденсации штабика и керамического слитка, на торце которого размещается указанный штабик, из одного и того же тигля. Указывается, что в качестве испаряемых смесей целесообразно использовать системы  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}-\text{Si}-\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}-\text{Cr}-\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}-\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}-\text{Cr}-(\text{Ni},\text{Co})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}-\text{Pt}-\text{ZrO}_2$ .

Увеличение эффективности и долговечности теплозащитных покрытий на основе систем  $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$ ,  $\text{HfO}_2-\text{CeO}_2$  и др. достигается легированием основной композиции оксидами редкоземельных металлов  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [49–51]. В результате формируются термодинамически стабильные структуры с малоподвижными дефектами и упорядоченными фазами типа  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и др., что приводит к снижению теплопроводности покрытий.

В последнее время возрастает интерес к новым энергосберегающим технологиям синтеза материалов защитных покрытий оксидного класса, к числу которых относятся золь-гель-технологии. Методы получения высокотемпературных композиций с их применением опираются на использование процессов гидролиза элементоорганических прекурсоров [59, 60], что позволяет в широких пределах регулировать структуру и свойства материалов путем изменения условий синтеза. К преимуществам золь-гель-синтеза относится уникальная возможность формирования наночастиц в ячейках неорганической или гибридной сетки получаемого материала. Наноразмер включений и отсутствие агрегации между ними способствуют усилению полезных свойств композиций, позволяют уменьшать содержание функциональных добавок (часто дорогостоящих).

Основные этапы разработки таких покрытий достаточно подробно рассмотрены в работах [43, 52–56] на примерах конкретных оксидных систем. Авторами [52] ряд прозрачных гелей получен при использовании в качестве прекурсора гидролитически активного раствора алкоксиацетилатонатов циркония, гафния и иттрия. Отработаны температурно-временные режимы термической обработки ксерогелей при сравнительно низкой температуре (450 °C). Это позволило синтезировать высокочистые нанодисперсные оксиды циркония и гафния, стабилизированные иттрием, из кото-

рых путем спекания получены сложные нанокристаллические оксиды в системе  $\text{ZrO}_2-\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ , применяемые при разработке теплозащитных покрытий на УККМ классов C–SiC и SiC–SiC. Интерес исследователей [53] к системе  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  обусловлен тем, что основные кристаллические фазы – оксиортосиликат иттрия, пиросиликат иттрия и муллит – имеют высокие температуры плавления, а ТКЛР может меняться в широких пределах в зависимости от полиморфной модификации и соотношения фаз. Отработаны методика получения многослойных покрытий и температурно-временные режимы их термообработки. Приведенные результаты сравнительной оценки потерь массы образцами из УККМ классов C–SiC и SiC–SiC с покрытиями при статическом окислении свидетельствуют об эффективности их защитного действия вплоть до  $t_w = 1600$  °C на воздухе.

Перспективными материалами для получения рассматриваемых защитных покрытий на основе тугоплавких оксидных керамик, согласно [54–56], являются кристаллические фазы с общей формулой  $\text{Me}_2\text{R}_2\text{O}_7$ , где Me – металлы III группы (Al, Sc, Y, лантаноиды); R – Ti, Zr, Hf, Th, U, имеющие кубическую структуру пироклора. Их химическая и фазовая устойчивость в широком температурном интервале, способность образовывать твердые растворы с оксидами актиноидов, отсутствие фазовых переходов вплоть до температуры плавления (> 2000 °C) наряду с невысокой теплопроводностью дают возможность использовать их в качестве компонентов жаростойких термобарьерных покрытий. Недостатком указанных соединений является их очень высокая каталитическая активность при взаимодействии с высокоэнтальпийными потоками плазмы [54, 55]. При применении их в этих условиях в составе тепловой защиты элементов конструкций необходимо создание поверхностного защитного слоя с низкой каталитической активностью. Такой подход реализован в патенте [56] при разработке способа одновременной поверхностной и объемной защиты УККМ классов C–SiC и SiC–SiC. Он включает реакционный синтез (с использованием золь-гель-технологий) в объеме и на поверхности УККМ кристаллических фаз типа  $\text{Me}_2\text{R}_2\text{O}_7$  – титанатов, цирконатов и гафнатов алюминия, скандия и редкоземельных элементов – с последующим нанесением по шликерной технологии каталитически мало



активного стекла (чаще всего стронцийалюмосиликатного) и отжигом для его закрепления на поверхности. Насыщение композиционного материала тугоплавкими оксидами элементов IV группы (Ti, Zr, Hf) и оксидами актиноидов (Th, U) осуществляется из водно-органических суспензий фракционированных микропорошков указанных оксидов с диаметром сферических частиц 0,8–1,5 мкм, состоящих из нанокристаллических частиц размером 20–150 нм. Водные и органические растворы и золи для последующей их пропитки готовятся из солей металлов III группы (Al, Sc, Y, лантаноиды) или комплексных соединений этих металлов. Синтез кристаллических фаз происходит в результате термообработки нанесенных композиций в восстановительной или инертной среде уже при относительно низких температурах (800–1000 °C), что существенно снижает стоимость таких покрытий. Судить о защитной способности покрытий на УККМ в скоростных плазменных потоках не представляется возможным, поскольку в патенте приводится лишь их сопротивление статическому окислению на воздухе при  $t_{w\max} = 1600$  °C,  $\tau_{\max} \leq 30$  ч.

В работах [54, 55] показано использование сложных оксидов со структурой пироклора  $Me_2R_2O_7$  в качестве модификаторов в стеклокерамических покрытиях. Смесь порошков из тугоплавкого стекла и 20 мас.% одного из оксидов  $La_2Zr_2O_7$ ,  $Nd_2Zr_2O_7$ ,  $La_2Hf_2O_7$ ,  $Nd_2Hf_2O_7$ , полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [54], тщательно перетирали в этаноле и наносили на поверхность образцов из УККМ в виде суспензии на основе органического связующего. Формирование покрытий осуществлялось непосредственно в дозвуковой струе воздушной плазмы высокочастотного индукционного плазмотрона ВГУ-4 [55] в условиях имитации режимов входа КЛА в плотные слои атмосферы. Анализ полученных зависимостей яркостной температуры поверхности образцов от мощности анодного питания плазмотрона показал несущественное увеличение измеряемой средней температуры поверхности рассматриваемых покрытий несмотря на высокую каталитическую активность указанных модификаторов. Температурно-временные интервалы работоспособности УККМ с такими покрытиями авторами не приведены, однако, как показано выше (см. разд. 3.1),

для покрытий стеклокерамического класса максимальные температуры эксплуатации принципиально не могут превышать  $t_w = 1600\div 1700$  °C.

Кроме вышерассмотренных технических решений разрабатываются и другие способы формирования покрытий из оксидной керамики. Заслуживают внимания исследования процессов химического газофазного осаждения оксидов из металлоорганических соединений и магнетронного распыления с применением плазмохимического синтеза оксидов [57, 58]. Многие разработки, судя по литературным данным, находятся в незавершенной стадии, и говорить о перспективах их использования пока еще рано.

В заключение следует констатировать, что, несмотря на высокие температуры плавления многих тугоплавких оксидов ( $t_w > 2000$  °C) и хорошую термостабильность большинства из них при  $t_w = 1800\div 2500$  °C в течение длительного времени, реализовать покрытия на основе оксидной керамики в качестве эффективной защиты УМ от газовой коррозии при температурах, превышающих 1600–1700 °C, пока не удалось даже в условиях статического окисления на воздухе. Это связано с низкой газоплотностью оксидной керамики, крайне низкой способностью к релаксации напряжений и невысокой адгезионной прочностью с УМ.

### 3.4. Бескислородные реакционно-связанные покрытия

На начальных этапах разработки таких покрытий основные усилия сосредотачивались в области создания технологических процессов синтеза бескислородных тугоплавких соединений, образующихся при взаимодействии переходных металлов IV–VI групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) с кремнием, бором, углеродом и азотом, а затем уже – способов их нанесения в виде покрытий. К ним относятся силициды –  $MoSi_2$ ,  $TiSi_2$ ,  $VSi_2$ ,  $WSi_2$ ,  $CrSi_2$ ,  $ZrSi_2$ ,  $HfSi_2$ ,  $NbSi_2$ ,  $TaSi_2$  и др.; бориды –  $HfB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $TiB_2$ ,  $W_2B_5$ ,  $CrB_2$ ,  $Mo_2B_5$  и др.; карбиды –  $Cr_3C_2$ ,  $TiC$ ,  $ZrC$ ,  $VC$ ,  $HfC$ ,  $NbC$ ,  $TaC$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$  и др.; нитриды –  $TiN$ ,  $HfN$ ,  $ZrN$ ,  $VN$ ,  $NbN$ ,  $TaN$  и др. В каждой из этих подгрупп химические соединения расположены в порядке уменьшения устойчивости к окислению на воздухе при  $t_w = 1200\div 1600$  °C (для карбидов – при  $t_w = 500\div 1200$  °C) [8]. В настоящее время активно

ведутся работы по синтезу вышеперечисленных соединений и их композиций непосредственно в процессе формирования защитных покрытий на УМ [12, 61–78]. Используются различные методы и способы, включающие диффузионные и шликерно-обжиговые технологии, технологии электрохимического синтеза из солевых расплавов, золь-гель-технологии и др., а также их сочетания.

Представляет интерес разработанный авторами [61, 62] способ формирования жаростойкого покрытия для защиты УМ от окисления при  $t_w \leq 1700\div 1750$  °С, включающий нанесение тугоплавкой композиции по шликерной технологии с последующим силицированием из газовой фазы. Наполнителем в шликерной суспензии служит порошок  $\text{HfB}_2$  (95 мас.%) с добавками С (5 мас.%) в виде сажи, кокса, искусственного графита, в качестве связующего – 5%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы. В результате силицирования в парах кремния при  $t_w = 1850 + 50$  °С ( $\tau = 1\div 3$  ч) и остаточном давлении в вакуумной камере  $P_0 \leq 1,3 \cdot 10^3$  Па на УМ формируется покрытие системы  $\text{HfB}_2\text{--SiC--Si}$  с подслоем из карбида кремния, выполняющим барьерные функции. Наличие SiC в основном слое и подслое приводит к их «сращиванию» и исчезновению четкой границы в системе «УМ–покрытие», что способствует увеличению адгезионной связи покрытия с подложкой. Окисление покрытия в процессе высокотемпературной эксплуатации обуславливает образование на поверхности сложных тугоплавких боросиликатных стекол, легированных гафнием, выполняющих защитные функции и обеспечивающих самозалечивание возникающих в оксидной пленке дефектов (трещин, микрократеров).

Об эффективности защитного действия покрытий этого класса на различных УМ при статическом и динамическом взаимодействии с кислородсодержащими средами в диапазоне температур на поверхности 1700–1800 °С, в том числе в условиях термоциклирования [62] и имитации рабочих режимов сопла жидкостного ракетного двигателя [61], можно судить по опубликованным положительным результатам соответствующих испытаний. Однако наш практический опыт показывает, что в условиях взаимодействия Hf-содержащих покрытий с высокоскоростными потоками кислородсодержащей плазмы при  $t_w > 1750$  °С происходит резкое снижение степени черноты полного их из-

лучения (они «белеют») и, как следствие, наблюдается мгновенный разогрев всей конструкционной стенки. Вызывает сомнение и работоспособность покрытий, заявленная авторами [61, 62], в условиях термоциклирования на воздухе при  $t_w = 1750$  °С, поскольку покрытия имеют относительно большую толщину ( $\sim 300$  мкм), а нестабилизированные Hf-содержащие стекла обладают высокой чувствительностью к знакопеременным термическим напряжениям, в том числе из-за существенных различий в теплофизических характеристиках защищаемых УМ, неокисленных компонентов покрытия и образующегося на поверхности оксидного слоя. Входящий в состав покрытия свободный кремний наряду с его положительной функцией стеклообразующего компонента может играть и отрицательную роль, стимулируя образование летучих оксидов (SiO) и повышая таким образом скорость его испарения из покрытия, особенно при пониженных давлениях воздуха, характерных для входа КЛА в плотные слои атмосферы.

Авторами [63] запатентован способ формирования покрытий силицидного типа с барьерным подслоем из TaC, позволяющий повысить термостойкость и увеличить ресурс работы УУКМ на воздухе в диапазоне  $t_w = 650\div 1900$  °С. Барьерный слой толщиной 10–12 мкм осаждается на поверхность УУКМ из парогазовой смеси  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{CH}_4$ . Покрытие наносится толщиной 50–100 мкм из шликерной суспензии, содержащей эвтектическую смесь порошков силицидов тугоплавких металлов IV б и VI б групп Периодической системы химических элементов ( $\text{WSi}_2$ ,  $\text{W}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{HfSi}_2$  и пр.), с последующей термообработкой в вакууме при  $t_w = 1900 \pm 50$  °С и дополнительным силицированием в засыпке кремния для образования еще одного промежуточного слоя из силицида тантала. Сообщается [63], что образцы из УУКМ, защищенные этим покрытием, выдерживают без разрушений до 15 циклов при термоциклировании на воздухе по режиму  $100$  °С  $\leftrightarrow$   $1900$  °С с 10-минутными выдержками при  $t_{\text{max}}$ .

Разработчики [64, 65] комплексных многокомпонентных защитных покрытий на УМ, формируемых газофазным боросилицированием предварительно нанесенных различных тугоплавких композиций, в своих более поздних работах [66–68] предлагают существенно снизить температуры формирования, используя метод активированного

вакуумного диффузионного насыщения в условиях воздействия жидких сред и процессы СВС. Основными исходными компонентами покрытий являются порошки вольфрама, гафния и циркония, которые наносятся на поверхность УМ в виде шликерных композиций по методу эмалирования. В качестве жидкой среды обычно используются эвтектические составы никеля с кремнием и бором. При последующем активированном диффузионном насыщении бором и кремнием в парах хлористого натрия при температурах 1150–1400 °С и остаточном давлении  $1,33\text{--}1,33 \cdot 10^3$  Па протекают экзотермические реакции диспропорционирования, в результате которых образуются боросилицидные покрытия на основе сложных синтетических композиций из  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{HfSi}_2$ ,  $\text{WB}$ ,  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  с некоторым содержанием карбидов  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{HfC}$  в зоне контакта с УМ. Поскольку температуры адиабатического горения в реакционной зоне очень высоки (от 3800 до 7400 °С [68]), имеет место сильный локальный разогрев, значительно активирующий процессы формирования защитных слоев за счет ускоренной диффузии самых тугоплавких элементов в исходных порошковых смесях.

Защитная способность этих покрытий на УУКМ [66, 68] в условиях непрерывного окисления при  $t_w = 1827$  °С составляет 7 ч, при  $t_w = 1977$  °С – 1 ч, а в режиме термоциклирования – не более 50 термоциклов с 3-минутными выдержками при  $t_{\max} = 1627$  °С и не более 57 термоциклов с 1-минутными выдержками при  $t_{\max} = 1800$  °С. Сведения о защитной способности покрытий в динамических кислородсодержащих средах в публикациях отсутствуют.

В работах Кузнецова С. А. с соавт. [42, 69–73] указывается на перспективность разработки реакционно-связанных защитных покрытий на УМ, получаемых электрохимическим синтезом из солевых расплавов металлов IV–VI групп Периодической системы элементов. Предлагаемый способ обеспечивает равномерность протекания химических реакций на всей поверхности защищаемого материала, и, главное, благодаря ускоренной реакционной диффузии взаимодействие компонентов в процессе формирования защитного слоя осуществляется на атомарном уровне, что позволяет проводить процесс электрохимического синтеза при температурах 700–850 °С. Сама идея безусловно заслуживает внимания, однако исследова-

ния, по-видимому, находятся в незавершенной стадии, поскольку кроме нескольких примеров формирования тонкослойных покрытий (толщиной 20–40 мкм) из хлоридно-фторидных и других солевых расплавов никаких сведений по их работоспособности даже в условиях статического окисления не приводится. Можно предположить, что на этой стадии исследований их рабочий ресурс невелик, поскольку образующиеся в процессе высокотемпературного окисления поверхностные оксидные пленки на основе  $\text{HfO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$  имеют высокую проницаемость по кислороду, а толщина формируемых этим способом защитных покрытий мала.

Среди методов синтеза покрытий из бескислородных соединений на УМ следует особо выделить, как многообещающий, получение шликерных покрытий с применением приемов золь-гель-технологий. Представляют интерес результаты теоретико-прикладных исследований, кратко изложенные в [72]. Алкоксид кремния, который использовался в процессе механоактивации тугоплавкого наполнителя, и золи на его основе, применяемые в качестве связующего или жидкости для насыщения пористой структуры защищаемого материала, могут успешно использоваться для создания плотного и химически устойчивого покрытия, обеспечивающего защиту от окисления графита в воздушной среде при температурах поверхности до 1700 °С. Существенно, что одновременно с формированием покрытий в объеме защищаемых графитовых материалов синтезируются наночастицы  $\beta\text{-SiC}$  и  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , что повышает работоспособность материалов с покрытиями в целом. Механизм образования наночастиц, согласно [74], заключается в том, что этильные и этоксильные группы вышеуказанных органических веществ превращаются под действием стерических факторов в радикалы ( $-\text{CH}_3$ ), а гели в результате поликонденсации – в аморфный ультрадисперсный  $\text{SiO}_2$ , в структуру которого внедряются эти радикалы. Создается своеобразный «нанореактор» из  $\text{SiO}_2$ , в пустотах структуры которого находятся углерод и водород, образующиеся в результате рекомбинации радикала ( $-\text{CH}_3$ ). Под действием водорода  $\text{SiO}_2$  восстанавливается до монооксида кремния. Пары  $\text{SiO}$  осаждаются на подложку из атомарного углерода, и в результате реакционного взаимодействия синтезируются наночастицы  $\beta\text{-SiC}$ , а при отжиге в азотной среде –  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Использование этого метода, разработанного для



защиты графита, при синтезе плотных покрытий на УУКМ и УККМ требует дальнейшей глубокой проработки и детального изучения эффективности их защитного действия в условиях высокотемпературного окисления.

Сравнительный анализ различных методов формирования покрытий данного класса показывает, что особый интерес, в силу универсальности и высокой технологичности, представляет метод синтеза бескислородных соединений при шликерно-обжиговом наплавлении дисперсных композиций, как правило, близких к эвтектическому фазовому составу. Жидкая фаза, образующаяся при температурах эвтектического плавления нанесенной шликерной композиции, инициирует процессы взаимодействия ее компонентов, которые завершаются формированием тугоплавких и жаростойких соединений с температурой плавления, значительно превышающей температуру активации процесса синтеза. Наиболее эффективные покрытия, синтезированные этим методом, разработаны авторами [12, 75–78]. Защитная способность покрытий системы  $\text{ZrB}_2\text{--SiB}_4$  на УУКМ, полученных одноразовым обжигом нанесенного шликерного слоя при 1900 °С, 15 мин в среде аргона [12], в условиях статического окисления на воздухе составляет ~ 1 ч при 1700 °С и ~ 30 мин при 2000 °С. Результаты испытаний образцов с покрытиями в условиях динамического окисления отсутствуют.

Разработанные и защищенные патентами РФ жаростойкие покрытия на базе высокотемпературных материалов РЕФСИК и РЕФСΙΚΟΤ [75–78], содержащие различные соотношения силицидов молибдена, вольфрама  $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$ ,  $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$  и фаз Новотного  $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3\text{C}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ , также наносятся на УМ по шликерно-обжиговой технологии. Покрытия могут дополнительно содержать один или несколько силицидообразующих металлов из группы, включающей Re, Ta, Nb, Ti, Zr, Hf, а также по меньшей мере один из активно связывающих кислород элементов – B, Al, Ge, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Sr, Sc, Y, La, Mn. К достоинствам покрытий следует отнести возможность в широких пределах изменять ТКЛР покрытий путем варьирования состава и количества силицидных фаз, согласовывая их с теплофизическими характеристиками материала основы. Кроме того, в состав указанных покрытий входит карбид кремния в виде нескольких возможных составляющих структуры:

относительно тонкого подслоя на границе «УМ – защитное покрытие»; не связанных друг с другом зерен в толще покрытия; зерен, образующих каркас в пределах всего покрытия. В ряде случаев этот каркас имеет вид двумерных сеток, образованных из углеткани после ее обработки силицидными расплавами.

В случае использования в качестве подложки плотных графитов удастся подобрать такие внутренние структуры и составы покрытий, что полученная конструкционная стенка благополучно проходит испытания на термоциклирование в диапазоне от комнатной температуры до  $t_w = 2000$  °С практически без относительных деформаций. При этом покрытия выдерживают термоудары и могут иметь толщину до нескольких миллиметров. Покрытия могут быть нанесены на кромки и края различных изделий. В их состав также могут быть введены тугоплавкие оксиды. На углеродсодержащих композиционных материалах покрытия длительно работоспособны до  $t_w = 1600$  °С в условиях конвективного теплообмена с воздухом, в том числе при многоцикловых испытаниях. В ряде случаев покрытия кратковременно работоспособны вплоть до  $t_w \sim 2000$  °С. Однако сведения по их защитной способности в скоростных потоках кислородсодержащих газов отсутствуют. К существенным недостаткам данных покрытий следует отнести очень высокие температуры термической обработки в вакууме ( $t_w \sim 2000\div 2150$  °С) при формировании защитных слоев [77].

Таким образом, имеется достаточно много разработок в области защиты УМ от окисления вплоть до  $t_w = 1800\div 2000$  °С в среде спокойного или слабо-возмущенного воздуха. Однако данные о защитной способности покрытий в условиях воздействия скоростных кислородсодержащих газовых потоков чаще всего отсутствуют либо недостаточно полно и не всегда однозначно раскрывают и описывают поведение конструкционной стенки в этих условиях. Проведенный анализ рассмотренных выше технических решений показывает, что при разработке составов и способов нанесения покрытий недоучитывается роль структурного фактора в формировании жаростойких и функциональных свойств поверхностного слоя защищаемого материала. А если он и рассматривается, то только для объяснения физико-химических процессов, протекающих при нанесении, эксплуатации и разрушении покрытий,



но не с позиции создания специальной структуры материала поверхностных слоев несущей конструкции, обеспечивающей заданные эксплуатационные свойства.

### 3.5. Микрокомпозиционные покрытия синергетического типа

Одним из многообещающих направлений разработки высокотемпературных покрытий для защиты различных жаропрочных УМ от газовой коррозии и эрозии, работающих в условиях нестационарного взаимодействия со сверх- и гиперзвуковыми потоками кислородсодержащих газов, является создание покрытий на основе естественных (полученных металлургическим путем) микрокомпозиционных материалов [4, 5, 79–93].

В основе разработок лежит оригинальный концептуальный подход к созданию эффективной системы защиты жаропрочных конструкционных материалов, работающих в вышеназванных условиях эксплуатации, с помощью гетерофазных покрытий синергетического типа, предложенный проф. В. С. Терентьевой [5, 79, 80]. Этот подход базируется на выборе рациональной физико-химической модели работы покрытия, учитывающей и нивелирующей основные источники разрушения поверхности газовым потоком, связанные с конвективным потоком окислителя под действием турбулентного его переноса в пограничном слое и под действием градиента давления. Опираясь на типизацию общих задач и условий функционирования наиболее теплонапряженных элементов конструкций перспективных ГЛА и их ДУ, этот подход и предложенная методология его реализации позволяют создавать защитные покрытия нового класса. При этом при «конструировании» основного слоя покрытий расстановка акцентов осуществляется не только на химический состав исходных материалов, но и на морфологические особенности их структуры, обеспечивающие в комплексе требуемые свойства поверхности защищаемого материала (см. разд. 1).

Разработанные теоретические основы успешно использованы при создании целого ряда гетерофазных материалов на основе систем Si–Ti–Mo и Si–Ti–Cr, предназначенных для формирования из них покрытий любым из методов наложенного нанесения, обеспечивающих воспроизведение в

покрытии структуры, фазового состава и морфологических особенностей наносимых материалов. В процессе нанесения покрытий осуществляется формирование микрокомпозиционного основного слоя, представляющего собой тугоплавкий каркас из силицидных фаз, ячейки которого заполнены относительно легкоплавкой (по сравнению с температурой эксплуатации) эвтектической структурной составляющей. При высокотемпературном взаимодействии с кислородсодержащими средами, в том числе со скоростными потоками газов, происходит трансформация основного слоя покрытия (синергетический эффект) в многослойную систему с рядом функциональных слоев (антикаталитическим, переизлучающим, антиэрозионным, жаростойким, барьерно-компенсационным) микро- и субмикрометровых толщин. Защитная способность обеспечивается образованием самовосстанавливающейся оксидной стеклообразной пленки на основе легированного кремнезема. Эффект самозалечивания заключается в быстром заполнении случайных дефектов вязкопластичной эвтектической составляющей и ускоренном, по сравнению с известными покрытиями, формировании защитной пленки. Высокая стойкость к эрозионному уносу обусловлена наличием разветвленного дендритно-ячеистого тугоплавкого каркаса.

Однако в процессе высокотемпературного окисления разработанных жаростойких сплавов систем Si–Ti–Mo и Si–Ti–Cr имеет место достаточно быстрая кристаллизация аморфной пленки кремнезема, отрицательно влияющая на ее защитные функции [5]. Это существенно снижает эффективность их использования в качестве защитных покрытий на жаропрочных материалах. В результате системного изучения моно- и комплексного влияния различных легирующих элементов (B, Y, Al, Zr, Hf, Nb, V, W, Cr, Fe, Mn и пр.) на жаростойкость сплавов системы Si–Ti–Mo были выявлены [5] модификаторы (бор и иттрий), способствующие ускоренному образованию поверхностной пленки легированного кремнезема с улучшенными защитными свойствами и низкой каталитической активностью.

Систематизация экспериментальных данных, полученных в процессе исследования структуры, фазового состава и жаростойкости сплавов системы Si–TiSi<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub>–B–Y, позволила установить концентрационные области рациональных соста-

вов с высокими характеристиками жаростойкости и выбрать оптимальный по фазовому составу, морфологическим особенностям структуры и характеристикам жаро- и эрозионной стойкости сплав в качестве исходного материала для покрытий. Его химический состав, получивший марку МАИ Д5, а также способы формирования из порошков этого сплава высокотемпературных защитных покрытий на жаропрочных конструкционных материалах различных классов методами наложенного нанесения запатентованы [81–84].

Положительные результаты многочисленных оценочных испытаний защитной способности рассматриваемых покрытий, сформированных на образцах из жаропрочных конструкционных материалов широкого номенклатурного перечня (ниобиевые сплавы, УУКМ, УККМ, пирографит, рекристаллизованный графит В2, силицированный графит СГ-Т и др.), в условиях воздействия сверх- и гиперзвуковых потоков диссоциированного и ионизированного воздуха, продуктов сгорания высококалорийных авиационных и ракетных топлив [5, 85–93], подтверждают эффективность разработанной системы противоокислительной защиты указанных материалов вплоть до температуры на поверхности конструкционной стенки  $t_w = 1800^\circ\text{C}$  – не менее 400 с,  $t_w = 2100^\circ\text{C}$  – не менее 20 с. Покрытия обладают высокой эрозионной стойкостью и термохимической стабильностью в сверх- и гиперзвуковых потоках кислородсодержащих газов при  $t_w \leq 1750^\circ\text{C}$ , обеспечивают низкие значения каталитической активности поверхности (константа скорости гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода  $K_w = 3 \div 5$  м/с), удовлетворительные характеристики излучательной способности ( $\epsilon \approx 0,7$ ), самозалечивание технологических и эксплуатационных дефектов ( $\varnothing \leq 0,6$  мм) и защиту острых кромок деталей ( $R \geq 0,5$  мм).

Вышеизложенное служит основанием акцентировать внимание на поиске путей совершенствования покрытий этого класса применительно к защите жаропрочных УМ от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках кислородсодержащих газов. Эти вопросы будут рассмотрены в последующих статьях авторов цикла «Многофункциональные защитные покрытия для особотеплонагруженных элементов конструкций гиперзвуковых систем».

## Заключение

Выполненный критический анализ многочисленных подходов к разработке антиокислительных защитных покрытий показывает, что выбор их химического состава и технологических приемов формирования осуществляется на эмпирической основе. Исследований, включающих разработку физико-химической модели структуры покрытий и научное обоснование их функционирования в процессе эксплуатации, за исключением подхода, рассмотренного в разд. 3.5, не выявлено. Задачи создания новых покрытий чаще всего решаются методом «проб и ошибок» при совершенствовании известных покрытий путем модификации их рецептурного состава и разработки новых способов формирования, в основе которых лежит использование многочисленных вариаций технологических приемов, обеспечивающих получение более качественных диффузионных или диффузионно-наслоенных защитных слоев. Это накладывает существенные ограничения на процедуру конструирования многокомпонентных гетерофазных покрытий, сводя ее преимущественно к простой или комбинированной модели слоистых материалов. Склонность подавляющего большинства известных высокотемпературных покрытий к образованию в процессе эксплуатации микродефектов делает их ненадежными при работе в скоростных потоках и не позволяет предсказать с достаточной степенью вероятности время их защитного действия в рассматриваемых нестационарных условиях теплового и силового нагружения элементов конструкций ракетно-космической техники. Характеристики тепломассообмена при высоких градиентах скоростей и давлений высокоэнтальпийных кислородсодержащих потоков [1, 5] исключают (или в значительной степени ограничивают) применимость прогнозирования работоспособности покрытий, которое сделано в работах [12, 19–21, 23, 25, 27, 29, 30, 33, 34, 37–39, 56, 64–78] на основе результатов испытаний, проведенных в условиях естественной конвекции воздуха либо в низкоскоростных его потоках. Имеющиеся отдельные сведения о положительных результатах испытаний покрытий на образцах и деталях из УМ в различных динамических кислородсодержащих газовых средах [35, 44–46, 61, 63] трудно поддаются сравнительной оценке ввиду недостаточности либо

полного отсутствия данных по методике испытаний, а результаты стендовой проверки работоспособности конструкционной стенки «УМ – защитное покрытие» [15–18, 24, 36, 54, 55, 62] в условиях имитации входа возвращаемых КЛА в плотные слои атмосферы касаются, в основном, выявления жаростойких свойств покрытий и недостаточны для определения эффективности их защитного действия в силу многофакторности происходящих при функционировании физико-химических процессов.

В то же время анализ оригинального концептуального подхода (см. разд. 3.5) к разработке специальной структуры гетерофазных материалов на основе системы  $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-B-Y}$  для покрытий в комплексе с технологией их нанесения, обеспечивающей сохранение структуры, фазового состава и морфологических особенностей наносимого материала, убеждает авторов в необходимости продолжения работ в рамках данной концепции с целью дальнейшего совершенствования разработок. Внедрение покрытий указанного класса позволит существенно расширить температурно-временные интервалы применения углеродсодержащих материалов в скоростных потоках кислородсодержащих газов. Это, в свою очередь, откроет возможность дальнейшего увеличения рабочих температур ответственных теплонапряженных деталей и узлов из УМ, а следовательно, повышения тактико-технических характеристик и эффективности стратегических изделий гиперзвуковой техники.

*Работа выполнена в рамках государственной поддержки молодых российских ученых (грант Президента РФ МК-5275.2014.8) и при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 14-01-00890-а).*

## Литература

1. Астапов А. Н., Терентьева В. С. // Тепловые процессы в технике. 2014. Т. 6, № 1. С. 2.
2. Костилов В. И., Варенков А. Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.
3. Шурик А. Г. Искусственные углеродные материалы. Пермь: Изд-во Перм. гос. ун-та, 2009.
4. Терентьева В. С., Лейпунский И. О., Еремина А. И. и др. // Механика композ. материалов и конструкций. 2011. Т. 17, № 1. С. 30.

5. Терентьева В. С. Разработка многофункциональных защитных покрытий и технологии нанесения их на теплонапряженные элементы конструкций ГПВРД и ГЛА: Дис. ... докт. техн. наук. М.: МАИ, 1990.
6. Ковалев В. Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: Физматлит, 2002.
7. Горский В. В., Носатенко П. Я. Математическое моделирование процессов тепло- и массообмена при аэротермохимическом разрушении композиционных теплозащитных материалов на кремнеземной основе / Под ред. П. Я. Носатенко. М.: Науч. мир, 2008.
8. Аппен А. А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. Л.: Химия, 1976.
9. Бобров Г. В., Ильин А. А. Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование). М.: Интермет Инжиниринг, 2004.
10. Терентьева В. С., Астапов А. Н., Еремина А. И. // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 1. С. 30.
11. Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. М.: Металлургия, 1973.
12. Сазонова М. В., Баньковская И. Б., Горбатова Г. Н., Филипович В. Н. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31, № 8. С. 1072.
13. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974.
14. Лозино-Лозинский Г. Е. // Сб. докл. XIX Гагаринских научных чтений по космонавтике и авиации (Москва, апр. 1989 г.). М.: Наука, 1990. С. 6.
15. Пат. 2069208 (РФ). Состав для нанесения защитного покрытия на углеродные изделия / Е. А. Антонова, Г. Н. Горбатова, М. В. Сазонова и др. 1996.
16. Кравецкий Г. А., Кузнецов А. В., Костилов В. И., Родионова В. В. // Тр. I Междунар. авиакосм. конф. «Человек–Земля–Космос» (Москва, 28 сент.–2 окт. 1992 г.). М.: Росс. инж. академия, 1995. Т. 5. С. 249.
17. Гордеев А. Н., Якушин М. И. // Сб. докл. XXI Гагаринских научных чтений по космонавтике и авиации (Москва, 3–9 апр. 1991 г.). М.: Наука, 1992. С. 60.
18. Кравецкий Г. А., Амбарцумян А. Г., Костилов В. И., Родионова В. В. // Хим. журн. Армении. 2004. Т. 57, № 1–2. С. 50.
19. Жабров В. А., Сазонова М. В., Афанасьев В. П. и др. // Тр. XVIII совещ. по температуроустойчивым функц. покрытиям (Тула, 15–17 мая 2001 г.). Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та им. Л. Н. Толстого, 2001. Ч. 2. С. 85.
20. Пат. 2190584 (РФ). Защитное покрытие / С. С. Солнцев, В. А. Розененкова, Н. А. Миронова. 2002.
21. Пат. 2249571 (РФ). Защитное покрытие / С. С. Солнцев, В. Т. Минаков, В. А. Розененкова и др. 2005.
22. Пат. 2266936 (РФ). Способ получения защитного противокислительного покрытия углерод-углеродного композиционного материала / Е. А. Афанасьев, Ю. Ф. Климов, Р. И. Бурикова. 2005.
23. Пат. 2290371 (РФ). Защитное покрытие / В. А. Розененкова, С. С. Солнцев, Е. Н. Каблов и др. 2006.



24. Пат. 2101266 (РФ). Способ получения стеклосилицидных покрытий / А. В. Кузнецов, Г. А. Кравецкий, В. В. Конокотин и др. 1998.
25. Баньковская И. Б., Горбатова Г. Н., Семов М. П. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39, № 5. С. 566.
26. Удалов Ю. П., Германский А. М., Жабрев В. А. и др. Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения: Учеб. пос. для вузов / Под ред. Ю. П. Удалова. СПб.: СПбГТУ (ТИ), 2001.
27. Жабрев В. А., Сазонова М. В., Ефименко Л. П., Плотникова А. С. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 1. С. 106.
28. Заявка 2008127936/03 (РФ). Состав композиции для получения защитного покрытия / В. А. Жабрев, М. В. Сазонова, Л. П. Ефименко, А. С. Плотникова. 2010.
29. Сазонова М. В., Ефименко Л. П. // Тр. XXI Всеросс. совещ. по температуроустойчивым функц. покрытиям (Санкт-Петербург, 26–28 апр. 2010 г.). СПб.: Адмирал, 2010. С. 101.
30. Коловертнов Д. В. // Там же. С. 91.
31. Жабрев В. А. Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1998.
32. Жабрев В. А. // Тр. XXI Всеросс. совещ. по температуроустойчивым функц. покрытиям (Санкт-Петербург, 26–28 апр. 2010 г.). СПб.: Адмирал, 2010. С. 24.
33. Баньковская И. Б. // Там же. С. 10.
34. Сазонова М. В., Ефименко Л. П. // XX Всеросс. совещ. по температуроустойчивым функц. покрытиям (Санкт-Петербург, 27–28 нояб. 2007 г.). СПб.: Изд-во «ЛЕМА», 2007. С. 64.
35. Вержбицкая Т. М., Лейпунский И. О., Малкин А. И. // Изв. АН. Энергетика. 1996. № 6. С. 50.
36. Солнцев С. С., Исаева Н. В. // Тр. XVIII совещ. по температуроустойчивым функц. покрытиям (Тула, 15–17 мая 2001 г.). Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та им. Л. Н. Толстого, 2001. Ч. 2. С. 137.
37. Пат. 2189368 (РФ). Высокотемпературное покрытие / С. С. Солнцев, Н. В. Исаева, Г. В. Ермакова. 2002.
38. Пат. 2232738 (РФ). Высокотемпературное покрытие / С. С. Солнцев, Н. В. Исаева, Г. В. Ермакова, В. И. Максимов. 2004.
39. Пат. 2253638 (РФ). Высокотемпературное покрытие / С. С. Солнцев, Н. В. Исаева, Г. В. Ермакова, В. И. Максимов. 2005.
40. Солнцев С. С. // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Актуальные вопросы авиационного материаловедения» (Москва, 26–27 июня 2007 г.). М.: ВИАМ, 2007. С. 86.
41. Молев Г. В., Мирзабекянц Н. С. // Химия тв. топлива. 1998. № 1. С. 89.
42. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Калинин В. Т. // Тр. Междунар. науч.-техн. конф. «Научные идеи С. Т. Кишкина и современное материаловедение» (Москва, 25–26 апр. 2006 г.). М.: ВИАМ, 2006. С. 89.
43. Борило Л. П., Миронова Е. Г. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8, № 2. С. 101.
44. Бабин С. В., Хрипаков Е. В. // Науч. тр. МАТИ. 2006. Вып. 10 (82). С. 15.
45. Бабин С. В., Хрипаков Е. В. // Физика и химия обраб. материалов. 2007. № 3. С. 5.
46. Бабин С. В., Хренов В. В. // Науч.-техн. вестн. Поволжья. 2011. № 3. С. 49.
47. Хренов В. В., Бабин С. В. // Тез. докл. 10-й Междунар. конф. «Авиация и космонавтика – 2011» (Москва, 8–10 нояб. 2011 г.). СПб.: Мастерская печати, 2011. С. 185.
48. Пат. 2120494 (РФ). Способ получения на подложке защитных покрытий с градиентом химического состава и структуры по толщине с внешним керамическим слоем, его вариант / Б. А. Мовчан, Ю. Э. Рудой, И. С. Малашенко. 1998.
49. Андриевская Е. Р. // Тр. XX Всеросс. совещ. по температуроустойчивым функц. покрытиям (Санкт-Петербург, 27–28 нояб. 2007 г.). СПб.: Изд-во «ЛЕМА», 2007. С. 16.
50. Фролов А. А., Андриевская Е. Р., Корниенко О. А., Фролов Ю. А. // Новые огнеупоры. 2007. № 6. С. 68.
51. Lopato L. M., Andrievskaya E. R. // Powder Metall. and Metal Ceram. 2001. Vol. 40, № 7–8. P. 405.
52. Севастьянов В. Г., Симоненко Е. П., Симоненко Н. П., Кузнецов Н. Т. // Тр. XXI Всеросс. совещ. по температуроустойчивым функц. покрытиям (Санкт-Петербург, 26–28 апр. 2010 г.). СПб.: Адмирал, 2010. С. 57.
53. Саркисов П. Д., Попович Н. В., Орлова Л. А., Ананьева Ю. Е. // Там же. С. 54.
54. Севастьянов В. Г., Симоненко Е. П., Игнатов Н. А. и др. // Композиты и наноструктуры. 2009. № 1. С. 50.
55. Кузнецов Н. Т., Саркисов П. Д., Рыбин В. В. и др. // Тр. XX Всеросс. совещ. по температуроустойчивым функц. покрытиям (Санкт-Петербург, 27–28 нояб. 2007 г.). СПб.: Изд-во «ЛЕМА», 2007. С. 49.
56. Пат. 2322425 (РФ). Способ поверхностной и объемной защиты керамоматричных композитов типа C/SiC и SiC/SiC / Н. Т. Кузнецов, П. Д. Саркисов, В. В. Рыбин и др. 2008.
57. Будиновский С. А., Мубояджян С. А., Гаямов А. М. // Авиаци. пром-сть. 2008. № 4. С. 33.
58. Мубояджян С. А., Будиновский С. А., Гаямов А. М., Смирнов А. А. // Авиаци. материалы и технологии. 2012. № 4. С. 3.
59. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2006.
60. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.



61. Костиков В. И., Проценко А. К., Колесников С. А., Кравецкий Г. А. // *Авиакосм. техника и технология*. 2007. № 1. С. 18.
62. Пат. 2082694 (РФ). Способ получения защитных покрытий на материалах и изделиях с углеродсодержащей основой / В. В. Родионова, Г. А. Кравецкий, Н. М. Шестакова и др. 1997.
63. Пат. 2002722 (РФ). Способ нанесения покрытия на изделия из углерод-углеродного композиционного материала / Е. А. Богачев, А. Н. Тимофеев, М. В. Постникова, Ю. П. Зотов. 1993.
64. Змий В. И., Огиенко Д. Н., Полтавцев Н. С. // *Порошк. металлургия*. 1996. № 3/4 (384). С. 47.
65. Змий В. И., Карцев Н. Ф., Ковтун Н. В., Руденький С. Г. // *Тр. XVIII совещ. по температуроустойчивым функц. покрытиям* (Тула, 15–17 мая 2001 г.). Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та им. Л. Н. Толстого, 2001. Ч. 2. С. 72.
66. Змий В. И., Картамзов Г. Н., Карцев Н. Ф. и др. // *Порошк. металлургия*. 2006. № 3/4 (448). С. 21.
67. Змий В. И., Руденький С. Г., Карцев Н. Ф., Бредихин М. Ю. // *Тр. XX Всеросс. совещ. по температуроустойчивым функц. покрытиям* (Санкт-Петербург, 27–28 нояб. 2007 г.). СПб.: Изд-во «ЛЕМА», 2007. С. 40.
68. Змий В. И., Руденький С. Г., Карцев Н. Ф., Бредихин М. Ю. // *Вісник УМТ*. 2009. № 1 (2). С. 36.
69. Кузнецова С. В., Глаголевская А. Л., Кузнецов С. А. // *Расплавы*. 1992. Т. 6. С. 29.
70. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Глаголевская А. Л. // *Журн. прикл. химии*. 1995. Т. 68. С. 408.
71. Кузнецов С. А., Девяткин С. В., Кузнецова С. В., Калинин В. Т. // *Тр. Междунар. науч.-техн. конф. «Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение»* (Москва, 25–26 апр. 2006 г.). М.: ВИАМ, 2006. С. 322.
72. Кузнецов С. А. // *Тр. XXI Всеросс. совещ. по температуроустойчивым функц. покрытиям* (Санкт-Петербург, 26–28 апр. 2010 г.). СПб.: Адмирал, 2010. С. 36.
73. Кузнецов С. А. // *Тез. докл. Междунар. конф. «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», посвященной 110-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР проф. Г. В. Акимова* (Москва, 18–20 мая 2011 г.). С. 100.
74. Семченко Г. Д., Шутеева И. Ю., Куценко М. А. // *Тр. XX Всеросс. совещ. по температуроустойчивым функц. покрытиям* (Санкт-Петербург, 27–28 нояб. 2007 г.). СПб.: Изд-во «ЛЕМА», 2007. С. 66.
75. Пат. 2154122 (РФ). Композиционный жаростойкий и жаропрочный материал / Б. А. Гнесин, Б. М. Эпельбаум, П. А. Гуржиянц. 2000.
76. Пат. 2160790 (РФ). Композиционный жаропрочный и жаростойкий материал / Б. А. Гнесин, П. А. Гуржиянц. 2000.
77. Пат. 2178958 (РФ). Жаростойкий материал / Б. А. Гнесин, П. А. Гуржиянц. 2002.
78. Гнесин Б. А., Гнесин И. Б. // *Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Актуальные вопросы авиационного материаловедения»* (Москва, 26–27 июня 2007 г.). М.: ВИАМ, 2007. С. 93.
79. Терентьева В. С. // *Жаропрочные и жаростойкие металлические материалы: физико-химические процессы создания*. М.: Наука, 1987. С. 106.
80. Терентьева В. С. // *Поверхностный слой, точность, эксплуатационные свойства и надежность деталей машин и приборов: Матер. сем. М.: МДНТП, 1990. С. 38.*
81. Пат. 2082824 (РФ). Способ защиты жаропрочных материалов от воздействия агрессивных сред высокоскоростных газовых потоков (варианты) / В. С. Терентьева, О. П. Богачкова, Е. В. Горячева. 1997.
82. Pat. 703883 B1 (EPO). Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting protected products / V. S. Terentieva, O. P. Bogachkova, E. V. Goriatcheva. 1996.
83. Pat. 5677060 (US). Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting protected products / V. S. Terentieva, O. P. Bogachkova, E. V. Goriatcheva. 1997.
84. Пат. 2437961 (РФ). Способ восстановления высокотемпературного кремнийсодержащего защитного покрытия на жаропрочных конструкционных материалах / В. С. Терентьева, А. И. Еремина, Б. Е. Жестков, А. Н. Астапов. 2011.
85. Terentieva V. S., Bogachkova O. P., Cornu D., Laramas C. // *Proc. 14-th Intern. Plansee Sem. (Reutte, Tirol, Austria, 12–16 May 1997)*. Plansee AG, 1997. Vol. 1. P. 697.
86. Terentieva V. S. // *Proc. 16-th Intern. Plansee Sem. «High Performance P/M Materials»* (Reutte, Austria, 30 May–3 June 2005). Plansee AG, 2005. Vol. 2. P. 218.
87. Terentieva V. S., Zhestkov B. E. // *Proc. 17-th Plansee Sem. Intern. Conf. on High Performance P/M Materials* (Reutte, Austria, 25–29 May 2009). Plansee Group, 2009. Vol. 1. P. RM 14/1.
88. Терентьева В. С., Жестков Б. Е. // *Хим. физика*. 2009. Т. 28, № 5. С. 64.
89. Жестков Б. Е., Терентьева В. С. // *Металлы*. 2010. № 1. С. 39.
90. Астапов А. Н., Терентьева В. С. // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76, № 7. С. 24.
91. Terentieva V. S., Kasatkin A. V., Eremina A. I., Astapov A. N. // *Europ. Corrosion Congr. «EUROCORR 2010»* (Moscow, 13–17 Sept. 2010). М.: МАКС Пресс, 2010. С. 456.
92. Терентьева В. С., Астапов А. Н., Жестков Б. Е., Еремина А. И. // *Матер. Всеросс. науч.-техн. конф. «Новые материалы и технологии – НМТ-2010»* (Москва, 16–18 нояб. 2010 г.). М.: Изд. центр МАТИ, 2010. Т. 1. С. 75.
93. Astapov A. N., Terentieva V. S. // *Russian-French Symp. on Composite Materials* (Saint Petersburg, 10–13 July 2012). СПб.: СПбГУ, 2012. С. 46.
94. Терентьева В. С., Астапов А. Н. // *Тез. докл. IV Междунар. конф. «HighMatTech-2013»* (Киев, 7–11 окт. 2013 г.). Киев: Наук. видання, 2013. С. 329.