

Обзорная статья

Д. Т. Н. А. П. Гаршин¹ (✉), К. Т. Н. В. И. Кулик², К. Т. Н. А. С. Нилов²

¹ ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д. Ф. Устинова», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.8:66.02

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННО- И ЖАРОСТОЙКОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ ВОЛОКНИСТО-АРМИРОВАННЫХ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

Приведены обзор и анализ состояния и тенденций развития современных подходов к проблеме повышения коррозионно- и жаростойкости волокнисто-армированных керамоматричных композиционных материалов. Рассмотрены базовые подходы к решению данной проблемы, основанные на модифицировании состава, внутренней структуры и поверхности композитов, включая: использование наиболее термодинамически стабильных коррозионно- и жаростойких армирующих волокон; нанесение защитных покрытий на поверхность армирующих волокон; модифицирование матрицы микро- и наноразмерными наполнителями, обеспечивающими «самозалечивающий» эффект, при возникновении дефектов микроструктуры композита в процессе эксплуатации в агрессивных средах; нанесение коррозионно- и жаростойких поверхностных слоев.

Ключевые слова: керамоматричные композиты (КМК), армирующие волокна, коррозионно- и жаростойкость, огнеупорная керамика, защитное и межфазное покрытие, «самозалечивающий эффект».

ВВЕДЕНИЕ

При проектировании конструкций и изделий высокотемпературной техники большое внимание уделяется надежности их эксплуатации в области высоких и сверхвысоких температур. Решение этой научной и практической задачи непосредственно связано с разработкой новых конструкционных материалов с высоким уровнем показателей их качества при температурах эксплуатации техники. Функционирование изделий в этих экстремальных условиях накладывает особые требования к надежности конструкционных материалов, которая характеризуется прежде всего стабильностью физико-механических свойств в заданном температурном интервале их эксплуатации. В последние годы были проведены широкие исследования в области материаловедения и технологии новых конструкционных материалов, позволяющих использовать изделия из этих материалов при высоких и сверхвысоких температурах. Боль-

шие усилия были направлены на улучшение металлических жаропрочных сплавов. Однако резервы повышения высокотемпературной прочности и стойкости к химическому износу для этих сплавов практически исчерпаны, и они не смогут в дальнейшем иметь температуру эксплуатации, значительно превышающую 1150 °С. Для конструкционных применений при более высоких температурах и в условиях воздействия окислительных и коррозионных сред особые успехи были достигнуты в направлении получения высокотемпературных композиционных материалов (КМ) с металлической, углеродной или керамической матрицей [1].

Очевидно, что при функционировании изделий в условиях воздействия высоких температур и агрессивных сред наибольшие перспективы имеют КМ с матрицами на основе сверхвысокотемпературной керамики, армированные волокнистыми наполнителями — керамоматричными композитами (КМК). Высокая коррозионно- и жаростойкость волокнисто-армированных КМК во многом определяется этими характеристиками керамической матрицы. Ниже приведены основные характеристики различных высокотемпературных керамик на основе оксидов, боридов, карбидов и нитридов [1–4]:



А. П. Гаршин

E-mail: apgarshin@gmail.com

Материал.....	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BeO	ZrO ₂	B ₄ C	HfB ₂	HfC	HfN	ZrB ₂	ZrC	ZrN	TiB ₂	TiC	TiN	TaB ₂	TaC	TaN	SiC	Si ₃ N ₄
Плотность, г/см ³	2,65	3,98	3,01	6,10	2,52	11,19	12,76	13,9	6,10	6,56	7,29	4,52	4,94	5,39	12,54	14,50	14,30	3,21	3,44
Температура плавления, °C.....	1610	2050	2550	2765	2450	3380	3900	3385	3245	3400	2950	3225	3100	2950	3040	3800	2700	2820	1900

Отметим, что, как правило, карбиды имеют более высокие температуры плавления $T_{пл}$ по сравнению с боридами или нитридами одного и того же металла. С практической точки зрения наибольший интерес представляет матрица на основе SiC [4]. Температура плавления (сублимации) SiC составляет 2820 °C при практически наименьшей плотности из всех приведенных материалов.

Для КМК можно выделить основные параметры, определяющие их способность работать при высоких температурах и в агрессивных средах: термодинамическая стабильность компонентов композита в температурном интервале их эксплуатации; жаростойкость композитов и возможность их эксплуатации в условиях контакта с окислительными средами при высоких температурах. К другим общим требованиям к свойствам высокотемпературных КМК можно отнести такие, как низкая плотность, высокий коэффициент теплопроводности, низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), стоимость и доступность исходных компонентов и технологии получения композита.

На рис. 1 приведена наиболее общая структурная схема КМК, предназначенного для эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и агрессивных сред [5].

На практике применяют несколько базовых подходов к повышению коррозионно- и жаростойкости КМК, которые, как правило, основаны на модифицировании их состава, внутренней структуры и поверхности:

- использование наиболее термодинамически стабильных коррозионно- и жаростойких армирующих волокон;
- нанесение покрытий на поверхность армирующих волокон, обеспечивающих повышение окислительной и термической стойкости КМК;

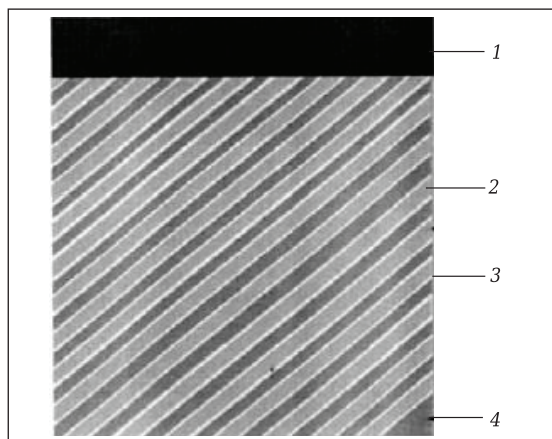


Рис. 1. Основные компоненты КМК: 1 — наружное барьерное покрытие; 2 — армирующие волокна; 3 — межфазное покрытие; 4 — матрица

- модифицирование матрицы микро- и наноразмерными наполнителями, обеспечивающими «самозалечивающий» эффект, при возникновении дефектов микроструктуры КМК в процессе эксплуатации в агрессивных средах;
- нанесение коррозионно- и жаростойких поверхностных слоев.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАИБОЛЕЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ СТАБИЛЬНЫХ КОРРОЗИОННО- И ЖАРОСТОЙКИХ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН

Основными факторами, определяющими свойства волокнисто-армированных КМК, являются: физико-механические свойства самих компонентов; геометрические, адгезионные, химические, механические, теплофизические показатели совместимости материалов волокна и матрицы. Среди большого числа неорганических волокон, удовлетворяющих указанным условиям совместимости, для армирования керамической матрицы могут быть использованы те, которые выдерживают температуры процессов получения и эксплуатации КМК. Для армирования высокотемпературных КМК наибольшее применение нашли углеродные и керамические волокна на основе различных карбидных, нитридных, боридных и оксидных соединений. В настоящее время мировой промышленностью выпускается большое число марок углеродных и керамических волокон, эксплуатационные свойства которых могут отличаться в очень широком диапазоне (табл. 1). Далее представлена обобщенная информация о марках волокон, которые могут быть использованы для создания КМК, работающих в условиях высоких температур и воздействия агрессивных сред.

Углеродные волокна

Наиболее часто используемыми и доступными для армирования КМК являются углеродные волокна (УВ), которые по ряду показателей обладают уникальными механическими и физическими свойствами: высокой теплостойкостью, низким ТКЛР, высокой стойкостью к атмосферным воздействиям и химическим реагентам. Они отличаются высокими показателями механических свойств, уровень которых возрастает при высоких температурах вплоть до 3000 °C. Серьезным недостатком УВ является их высокая чувствительность к воздействию окислительных сред, приводящая к термохимической деградации волокон при температурах выше 400 °C. Это значительно затрудняет использование УВ в композитах, которые предназначены для эксплуатации при высоких температурах в окислительных средах.

Таблица 1. Свойства неорганических волокон, применяемых для армирования КМК [6]

Характеристика	Высокомодульное углеродное волокно	Бескьерновые SiC-волокна	SiC-волокна на вольфрамовой подложке	Бескьерновые Al ₂ O ₃ -волокна
Диаметр филаментов, мкм	6,7–7,5	9–15	100–140	15–25
Предел прочности при растяжении, ГПа	2,5–3,5	1,9–3,0	2,5–3,7	1,2–1,4
Модуль Юнга, ГПа	320–390	180–200	380–420	340–400
Плотность, г/см ³	1,8–1,9	2,55–2,58	3,4–3,5	3,90–3,95
ТКЛР вдоль волокна α, 10 ⁶ 1/К	0,2	3,1	4,2–4,5	7,0–8,6
ТКЛР поперек оси волокна α, 10 ⁶ 1/К	10–15	3,1	4,2–5,2	7,0–8,6

Используемые в КМК УВ получают путем высокотемпературной термической обработки исходных органических волокон (гидратцеллюлозных (ГЦ), полиакрилонитрильных (ПАН) и пексовых), в результате чего из полимера удаляются летучие продукты и образуется твердый остаток — углерод (коксый остаток) [7–9]. Высокотемпературный процесс получения УВ обычно проводят в две стадии, различающиеся конечной температурой обработки. Первая стадия — карбонизация — протекает в интервале 900–2000 °С. Вторая стадия — графитизация — проводится при температурах до 3000 °С. При выборе УВ для КМК, предназначенных для эксплуатации в условиях сверхвысоких температур, необходимо отдавать предпочтение волокнам, прошедшим стадию графитизации при максимально высоких температурах. Эти УВ являются более термостабильными по сравнению с волокнами, процесс производства которых ограничился стадией карбонизации. В карбонизованных волокнах при температурах, превышающих максимальную температуру процесса их получения, могут возобновиться процессы преобразования исходной структуры кокса, которые не были завершены на стадии карбонизации, что приведет к нестабильности композита при высоких температурах

эксплуатации ($T_{\text{экс}}$). Физико-механические свойства некоторых марок высококачественных УВ приведены в табл. 2 [7, 10–12].

Керамические волокна

Среди непрерывных керамических волокон выделим волокна на основе SiO₂ (кремнеземные и кварцевые), SiC, Al₂O₃, B₄C, BN, Si₃N₄ и ZrO₂. Для изделий, работающих в сверхэкстремальных условиях высоких температур и кислородсодержащих сред, относительно широкое промышленное применение нашли КМК с волокнами SiC и Al₂O₃.

В настоящее время наибольшие перспективы имеют бескьерновые SiC-волокна, которые в основном получают методом термического разложения исходных полимерных волокон, формируемых из поликарбосилана. Результатом исследований в области создания SiC-волокон этого типа стало развитие трех поколений волокон [13], каждое из которых характеризуется своим предельным температурным диапазоном эксплуатации (табл. 3). Было показано, что наибольшей термостабильностью обладают волокна третьего поколения.

Стехиометрические SiC-волокна третьего поколения таких марок, как Hi-Nicalon S, Tyranno SA или Sylramic, являются высококристаллическими, стабильными при очень высоких температурах

Таблица 2. Физико-механические свойства углеродных волокон*

Марка волокна	Исходное сырье	d, мкм	ρ, кг/м ³	σ _{раст} , МПа	E, ГПа	ε, %
<i>Производства России</i>						
ВМН-4	ПАН	6–7	1710	2210	270	0,80
ВМН-5	ГЦ	–	1750	2750	410	0,70
Кулон М	ПАН	7–8	1900	3000	600	1,30
Сатурн	ПАН	–	1700	5000	300	1,70
УКН-П 5000	ПАН	7–8	1750	2500–3000	450–500	1,30
ГЖ-23	ПАН	5	1950	2400	450	–
<i>Производства США</i>						
Фортафил 5	ПАН	–	1800	2760	330	0,80
Хитекс 46-Н	ГЦ	5,0	1800	5600	322	1,70
Целион GY-70	ПАН	–	1960	1860	520	0,36
Торнел 50	ГЦ	6,6	1670	2200	400	0,55
Торнел 75	ГЦ	–	1820	2650	520	0,50
Торнел P55	Пек	10,0	2000	2100	380	0,55
Торнел P100	Пек	–	–	2400	690	0,35
Торнел 800	ГЦ	6,0	1800	5460	273	2,00
<i>Производства Японии</i>						
Торейка T-800	ПАН	5,1	1800	5000	250	2,00
Торейка T-1000	ПАН	5,1	–	5500–7200	300	1,90
Торейка M-40	ПАН	6,5	1800	2500	400	0,60
Бесфайт HM45	ПАН	6,4	1900	1800	440	0,35

* d — диаметр армирующего волокна; ρ — плотность; σ_{раст} — предел прочности при растяжении; E — модуль Юнга; ε — предельная деформация при растяжении.

Таблица 3. Механические и теплофизические характеристики основных типов SiC волокон

Поколение волокон	Торговая марка волокна	ρ , г/см ³	d , мкм	$T_{\text{эксп}}$, °C	σ^* , МПа	E^* , ГПа	Коэффициент теплопроводности*, Вт/(м·К)	α , 10 ⁶ 1/К
Первое	Nicalon 200	2,55	14	1200	3000	200	3,0	3,2
	Tyranno LOX-M	2,48	11	1200	3300	185	1,5	3,1
Второе	Hi-Nicalon	2,74	12	1300	2800	270	8,0	3,5
	Tyranno LOX-E	2,39	11	1300	2900	200	Нет данных	Нет данных
	Tyranno ZE	2,55	11	1300	3500	233	» »	» »
Третье	Tyranno SA 3	3,10	7,5	>1700	2900	375	65,0	» »
	Sylramic	3,05	10	>1700	3200	400	46,0	5,4
	Hi-Nicalon Type-S	3,05	12	>1500	2500	400–420	18,0	Нет данных

* При 20 °C.

(1600–1800 °C и выше), обладают сопротивлением ползучести до 1400–1500 °C и имеют высокий коэффициент теплопроводности ($\lambda = 20\div 65$ Вт/(м·К) при 25 °C). Эти SiC-волокна обладают повышенной термостабильностью по сравнению с (Si–C–O)-волокнами первого и второго поколения, что позволяет избежать деградации свойств волокон в ходе процесса получения КМК. К недостаткам этого типа волокон можно отнести низкую технологичность, затрудняющую их переработку в изделия сложной формы. Поэтому их применение, как правило, ограничено изделиями, работающими при самых высоких температурах.

Из последних достижений в области развития технологии производства волокон SiC следует выделить разработанное несколько лет назад фирмой «Ube Industries» Ltd (Япония) волокно SA-Turannhex, которое в настоящее время является наиболее совершенным с точки зрения структуры и характеризуется следующими наилучшими свойствами: имеет коэффициент теплопроводности 64 Вт/(м·К) при комнатной температуре и 30 Вт/(м·К) при 1000 °C [14]. Эти волокна сохраняют прочность до 1600 °C.

Однако серьезным ограничением для расширения области применения SiC-волокон являются их относительно малый объем производства и высокая стоимость. Объем производства SiC-волокон достиг десятков тонн в год (62–70 т) [14]. С одной стороны, это позволяет говорить о переходе от стадии исследовательских и опытных работ к производству и практическому использованию композитов на их основе. С другой стороны, этот объем несопоставимо мал по сравнению с объемом выпуска углеродных волокон. Стоимость SiC-волокон третьего поколения достигает 10000 долл. США за один килограмм.

Тугоплавкие оксидные волокна с точки зрения окислительной стойкости могут конкурировать с другими керамическими волокнами и рассматриваться как наилучший вид наполнителя для КМК, рассчитанных на длительные сроки эксплуатации при высоких температурах в окислительных средах. На сегодняшний день среди оксидных волокон наиболее известными являются волокна на основе Al_2O_3 . В табл. 4 приведены состав и основные физико-механические свойства различных марок промышленно выпускаемых волокон из Al_2O_3 и некоторых других типов тугоплавких керамических волокон [7, 15].

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН

Известно, что слабым местом как углеродных, так и SiC-волокон является сопротивление высокотемпературному окислению. Так, углеродные волокна начинают активно реагировать с кислородом при температурах выше 400–500 °C с образованием газообразных оксидов. Аналогичные проблемы, только при температурах выше 800 °C, возникают и для SiC-волокон, когда начинают процессы их взаимодействия с кислородом с образованием SiO_2 . Это ограничивает использование данных волокон в КМК, которые предназначены для эксплуатации при высоких температурах в окислительных средах. Эффективным способом решения этой проблемы является защита волокон от окисления путем нанесения на их поверхность тонких устойчивых к окислению моно- и многослойных покрытий, формирующих новую интерфазную поверхность на границе волокно – керамическая матрица. Наиболее важными задачами при разработке эффективной защиты армирующих волокон в КМК являются [16]:

Таблица 4. Физико-механические свойства непрерывных волокон тугоплавких соединений

Марка волокна	Состав, мас. %	ρ , г/см ³	d , мкм	σ , МПа	E , ГПа	ε , %	α , 10 ⁶ 1/К	$T_{\text{эксп}}$, °C
FP	99,9 Al_2O_3	3920	20	1200	414	0,29	9,6 (900–1500 °C)	1373
Nextel 610	99 Al_2O_3 / 0,2–0,3 SiO_2 / 0,4–0,7 Fe_2O_3	3750	10–12	1900	370	0,5	8,0 (100–1100 °C)	Нет данных
PRD-166	80 Al_2O_3 / 20 ZrO_2	4200	20	1460	366	0,4	9,0	» »
Altex	85 Al_2O_3 / 15 SiO_2	3200	15	1800	210	0,8	6,0	1523
Nextel 440	70 Al_2O_3 / 28 SiO_2 / 2 B_2O_3	3,05	10–12	2100	190	1,11	5,3	Нет данных
Nextel 720	85 Al_2O_3 / 15 SiO_2	3,4	10–12	2100	260	0,81	6,0 (100–1100 °C)	» »
Волокна BN	99,9 BN	2100	Нет данных	2100	310	0,8	Нет данных	» »
Волокна ZrO_2	99,9 ZrO_2	6270	» »	2600	470	Нет данных	7,7	» »

- выбор материала покрытия с высокими показателями термо- и теплостойкости и максимальной устойчивостью к окислению;
- подбор материала и свойств каждого слоя многослойного покрытия, обеспечивающих минимальные потери прочности самих волокон;
- обеспечение таких свойств защитных покрытий, которые, с одной стороны, имели бы хорошую адгезию к волокну (для сохранения его окислительной устойчивости), а с другой — возможность отслоения и вытягивания волокна из матрицы (для повышения вязкости разрушения КМК);
- подбор толщины покрытия, которая связана с его сплошностью, трещиностойкостью и возможным снижением прочности;
- обеспечение близких значений ТКЛР покрытия, волокна и матрицы.

В качестве защитных материалов наиболее часто рассматриваются [16]: карбиды SiC, B_4C , ZnC, TiC, TaC, HfC; оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 ; бориды TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 ; нитриды Si_3N_4 , TiN, BN, AlN, а также композиции этих керамик. Термостойкость этих материалов в условиях эксплуатации существенно различается. Например, SiC и Si_3N_4 при 1250 °C стабильны только в течение короткого времени [17]. При более высоких температурах в результате взаимодействия этих соединений с кислородом наблюдается образование SiO_2 ($T_{пл} = 1610$ °C), способствующего «залечиванию» дефектов покрытия и перекрывающего доступ кислорода к поверхности волокон.

Для углеродных волокон в композитах, которые эксплуатируются при высоких температурах в окислительных средах, применяют защиту от окисления путем нанесения на поверхность волокон тонких покрытий из устойчивых к окислению керамик. Например, в статье [18] сообщается о способах нанесения покрытий из различных керамических материалов (SiC и Si_3N_4). Проведенные исследования показали, что покрытия на волокнах способствуют повышению стойкости в окислительных средах, однако могут снижать показатели механических свойств волокон. Композиция из карбидов кремния и титана позволяет получить материал, работоспособный в окислительной среде при температурах до 1600 °C в течение 100 ч и до 1850 °C в течение 10 ч [19]. При температуре выше 1800 °C защитные свойства SiC не проявляются из-за образования газообразного монооксида кремния по реакции прямого его окисления [20].

Относительно низкую устойчивость обнаруживают оксиды (особенно более легких металлов), вступающие во взаимодействие с углеродом при высоких температурах. При этом наблюдается восстановление оксидов углеродом при различных температурах (SiO_2 при 1200 °C, TiO_2 при 1400 °C, ZrO_2 при 1730 °C и HfO_2 при 1750 °C) с образованием соответствующих карбидов [17, 20].

В работе [21] приведены результаты комплексных исследований закономерностей образования

и свойств интерфейсных покрытий на армирующих углеродных и SiC-волокнах для КМК. Методом реакционного химического осаждения из газовой фазы были получены покрытия из тугоплавких карбидов титана, циркония, гафния, тантала, ванадия, молибдена. Рассмотрены проблемы синтеза на SiC-волокнах наноразмерных покрытий на основе тугоплавких оксидов алюминия, циркония и их смесей из гидратированных прекурсоров золь-гель методом. Показано, что нанесение равномерных и однородных тугоплавких покрытий на углеродные и SiC-волокна приводит к снижению шероховатости и уменьшению адгезии к керамической матрице, что может способствовать отслоению и скольжению модифицированных волокон в КМК. При этом модифицирование волокон с помощью разработанных подходов не приводит к деградации механических свойств волокон, повышая их устойчивость к окислению.

В работе [22] приведены результаты исследования высокотемпературной эффективности КМК системы SiC_f/SiC с интерфазным покрытием волокон BN. Покрытие и матрица были получены осаждением из газовой фазы по технологии CVI (рис. 2). Показано, что КМК на основе волокна Sylramic с покрытием BN обеспечивают работоспособность композита при 1315 °C в воздушной среде в течение более 500 ч, что в 5 раз больше по сравнению с КМК на основе волокон без покрытия.

Наиболее жаростойкими покрытиями считаются композиции HfB_2/SiC (80/20 об. %), $T_{пл} = 2277$ °C; ZrB_2/SiC (80/20 об. %), $T_{пл} = 2017$ °C; $ZrB_2/C/SiC$ (54/30/14 об. %), $T_{пл} = 2110$ °C [23]. Отметим, что максимальные значения температур эксплуатации наиболее жаростойких покрытий, например HfB_2/SiC , существенно меньше температур плавления составляющих их компонентов: HfB_2 (3380 °C) и SiC (2820 °C).

Важная проблема при создании КМК с барьерными покрытиями на волокнах — согласование ТКЛР основы и покрытия. Большая разница между ними может служить причиной возникновения внутренних напряжений на границах раздела, приво-

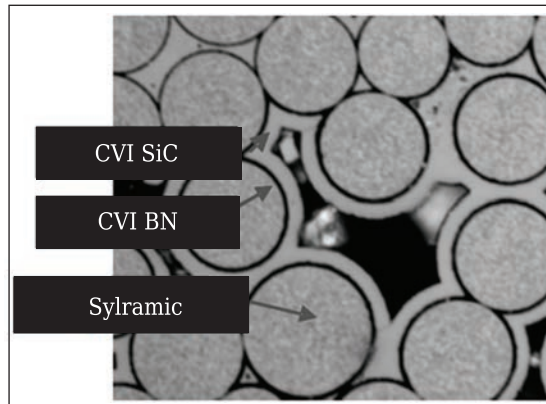


Рис. 2. Структура КМК с BN покрытием волокон и SiC матрицей, полученными осаждением из газовой фазы по технологии CVI

дящих к появлению трещин. При этом рассматриваются два подхода к решению этой проблемы [16]:

- создание одно- или многослойного покрытия из соединений со значениями ТКЛР, близкими к ТКЛР волокна и связующего;
- создание многослойного покрытия, включающего демпфирующий слой, обеспечивающий согласованность работы основы и покрытия.

Наилучшими межфазными материалами для SiC-волокон могут быть материалы со слоистой кристаллической структурой или микроструктурой со слоями, осажденными параллельно поверхности волокна, слабо связанными друг с другом, но крепко примыкающими к волокну [24]. Самый подходящий с механической точки зрения и часто используемый материал содержит тонкий слой (50–200 нм) анизотропного пироуглерода, осажденного методом CVD из углеводорода. Однако пироуглерод не является стойким к окислению. В связи с этим были предложены варианты межфазных слоев с улучшенным сопротивлением окислению. Так, например, используется гексагональный BN со слоистой кристаллической структурой, близкой к структуре графита, который также является и хорошей механической перемычкой. Его окисление начинается при более высокой температуре (700 °C по сравнению с 400 °C для углерода), и он образует оксид (B_2O_3), который сохраняется в большем температурном диапазоне и известен своими «самозалечивающими» свойствами. Однако BN-межфазные слои, получаемые осаждением на SiC-волокна по методу CVD при относительно низкой температуре, являются слабо кристаллизованными и чувствительными как к окислению, так и к влажности. Его кристалличность может быть улучшена термической обработкой, если волокна являются термически стабильными, как, например, стехиометрические SiC-волокна.

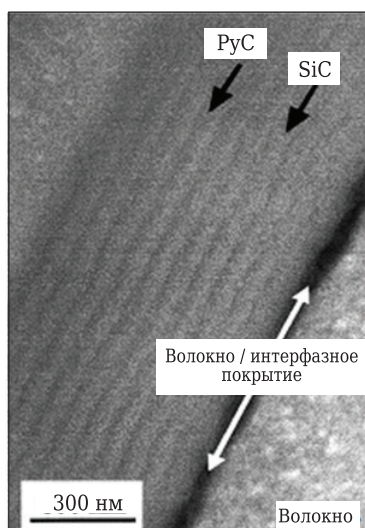


Рис. 3. Микрофотография межфазного слоя волокна Hi-Nicalon / SiC матрица, состоящего из многослойного покрытия (PyC–SiC) n

Другая концепция создания межфазного покрытия с повышенной стойкостью к окислению заключается в создании многослойных (n слоев) интерфаз на границе раздела, имеющих структуру (X–Y) n . Здесь X — слои пироуглерода (PyC) или гексагонального BN, создающие непрочную границу раздела волокно – матрица, необходимую для обеспечения трещиностойкости композита; Y — слои SiC, являющиеся источником Si для образования защитной пленки SiO_2 , повышающего окислительную стойкость интерфазы. Таким образом, речь идет о создании (PyC–SiC) n или (BN–SiC) n многослойных «самозалечивающихся» межфазных покрытий [5, 25, 26]. Обычно $n = 10$, толщина слоя PyC составляет 20 нм, слоя SiC — 50 нм. На рис. 3 показана микрофотография межфазного слоя волокно – матрица, состоящего из многослойного покрытия (PyC–SiC) n [27]. Эта же схема может быть распространена и на многокомпонентные интерфазы (X–Y–X–Z) n в композитах SiC_f/SiC и C_f/SiC со «самозалечивающейся» матрицей. Здесь X по-прежнему PyC или BN, Y и Z — материалы, формирующие «лечащие» оксиды, ими могут быть B_2O_3 (Y) и Si или B (Z). Композит C_f/SiC такой структуры выдерживает 200 ч при условном напряжении 150 МПа (чистый изгиб) и 600 °C [14].

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МАТРИЦЫ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИМИ «САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИЙ» ЭФФЕКТ

Самовосстанавливающиеся материалы (или материалы с «самозалечивающим» эффектом) — это материалы, способные частично или полностью восстанавливать причиненные им повреждения, например образовавшиеся трещины. Применительно к КМК можно выделить как минимум две зоны с повышенной повреждаемостью — это сама керамическая матрица и межфазная граница волокно – матрица. При использовании КМК с поверхностными покрытиями (слоистые материалы) повреждения возникают также на этих покрытиях. Образование микротрещин увеличивается еще больше при использовании КМК в условиях высоких температур и воздействия агрессивных сред. В этом случае любое повреждение КМК приводит к возможности проникновения агрессивных сред в объеме КМК и развитию процессов термохимической деструкции компонентов композита (прежде всего армирующих волокон).

В зависимости от реализуемого механизма инициирования и природы процессов самовосстановления различают два класса самовосстанавливающихся материалов — автономные и неавтономные. Для неавтономных самовосстанавливающихся материалов требуется внешнее инициирование, например высокая температура или свет. В случае же автономного самовосстановления само повреждение является импульсом

к восстановлению материала [27]. Кроме того, инициирование процесса самовосстановления может рассматриваться как «внешнее» — процесс восстановления основан на неких внешних восстанавливающих микро- или наноконпонентах, специально внедренных в матрицу материала, и как «внутреннее» — не предусматривает наличия каких-либо отдельных восстанавливающих составов. Примером неавтономных самовосстанавливающихся материалов с «внутренним» инициированием являются полученные в результате самовосстанавливающего окисления SiC-керамики. В процессе окисления КМК с SiC-матрицей при температурах выше 800 °C начинается взаимодействие SiC с кислородом с образованием SiO₂, который заполняет трещины в материале, препятствуя тем самым проникновению кислорода вглубь материала [28].

Более эффективным способом защиты КМК от окислительных сред является введение в матрицу нано- и микропорошков, реализующих механизм «внешнего» инициирования самовосстановления. Наиболее широко используемыми материалами для реализации этого подхода являются бор и боросодержащие соединения. Бор и многие его соединения образуют оксид B₂O₃, который плавится при 470 °C и остается в конденсированном состоянии до 1100 °C, тем самым способствуя залечиванию микротрещин и пустот в КМК и защитном покрытии [28]. При введении в матрицу порошков B₄C при температурах выше 950 °C они окисляются до B₂O₃, обеспечивая также самозалечивание материала.

Эффективным путем решения проблемы является модифицирование порошком аморфного бора полимерного связующего, используемого для получения КМК по технологии пиролиза полимера (PIP). Этот подход в сочетании с формированием внешнего защитного покрытия с боросодержащими порошками показал наилучшие результаты по защите КМК от высокотемпературного окисления [28].

В КМК с SiC-матрицей при введении в нее боросодержащих порошков реализуется комбинированная форма самозалечивания возникающих в материале трещин, обусловленная окислением SiC до SiO₂ и борных соединений до B₂O₃. Следствием такого взаимодействия является образование стеклофазы состава SiO₂-B₂O₃, возникающей при температурах выше 500 °C и предохраняющей волокна и интерфазу от окисления при более высоких температурах. Однако слабым местом в этой схеме является повышенная чувствительность такой структуры к водяному пару. Скомпенсировать этот недостаток позволяет добавка в матрицу Al с целью образования боратов алюминия, что позволяет сохранить стабильность структуры под нагрузкой до 800 °C [14].

В работе [29] в качестве «внешнего» механизма инициирования процесса «самозалечивания» предлагается вводить в структуру керамической

матрицы тонкодисперсные капсулы Si. При температурах выше 1420 °C капсулы расплавляются и паровая фаза Si, вступая в реакцию с кислородом окислительной среды, образует SiO₂, который залечивает дефекты, повышает трещиностойкость и создает дополнительную защиту от окисления КМК при повышенных температурах.

Необходимо отметить, что защитные и залечивающие свойства SiO₂, образующегося в результате окисления SiC-матрицы или Si, как правило, ограничиваются температурой, не превышающей 1650–1700 °C. При более высоких температурах эксплуатации необходимо применять другие подходы к повышению окислительной стойкости КМК. В частности, эта проблема может быть решена за счет введения в матрицу новых порошковых компонентов, которые способны работать при более высоких температурах и при окислении образуют оксиды с более высокой температурой плавления. В качестве таких компонентов рассматривались TaC, ZrO₂, ZrB₂ и HfB₂ [30–32]. Микрочастицы керамических порошков вводились в преформу в процессах получения КМК системы C_f/SiC. Так, например, при окислении TaC образуется оксид Ta₂O₅, который при температурах более 1870 °C переходит в жидкое состояние, обеспечивая герметизирующий механизм для заполнения трещин и пор в матрице и улучшая стабильность КМК при сверхвысоких температурах (выше 2000 °C) [31]. В работах [30, 32] исследовались КМК системы C_f/SiC с введенными в матрицу частицами ZrB₂, повышенная окислительная стойкость которых обеспечивалась образованием в процессе окисления матрицы оксидов SiO₂, ZrO₂, B₂O₃ и боросиликата.

НАНЕСЕНИЕ КОРРОЗИОННО- И ЖАРОСТОЙКИХ СЛОЕВ НА ВНЕШНЮЮ ПОВЕРХНОСТЬ КМК

Одним из базовых подходов к решению проблемы защиты КМК от высокотемпературного окисления является нанесение на поверхность композиционных функциональных защитных покрытий, которые могут выполнять различные функции [33]:

- улучшать механические свойства подложки при воздействии градиента температур;
- ограничивать химические процессы окисления и коррозии композитов;
- регулировать процесс переноса тепла при высоких температурах эксплуатации изделий путем изменения теплопроводности материала.

В общем случае это может быть комплексная многослойная система защиты КМК. Каждый из слоев должен выполнять свою функцию, а все вместе они должны обладать определенными характеристиками и отвечать определенным требованиям [34]: быть совместимыми друг с другом и с КМК; сохранять хорошую адгезию к композиту в течение определенного времени; эффективно защищать КМК от окисления; иметь высокую тем-

пературу плавления; выдерживать тепловые удары и механические нагрузки; иметь низкую теплопроводность; противостоять эрозии, вибрации, истиранию, потокам газов или жидкостей.

В качестве противоокислительных покрытий наиболее широко используются различные композиции, содержащие тугоплавкие соединения — силициды, карбиды, бориды, оксиды ряда металлов (Si, Zr, Hf, Ti, Ta и др.) и неметаллические структурные составляющие в виде тугоплавких силикатов, стекол (чаще всего боросиликатных) и др. [35]. Достаточно широко для углеродсодержащих КМК применяются покрытия на основе SiC. Однако они способны обеспечить кратковременную защиту от окисления при температурах, не превышающих 1600–1700 °С.

В работе [36] приводятся результаты исследования комбинированного противоокислительного покрытия на основе ZrB_2 и SiC для композитов C/SiC , полученных по технологии PIP. Суспензия из смеси порошков ZrB_2 и SiC наносилась на поверхность композита, а затем уплотнялась SiC, осаждаемым на поверхность из газовой фазы по технологии CVD. Было обнаружено, что такое композиционное покрытие обеспечивает длительную защиту КМК при 1700 °С и улучшает устойчивость к абляции путем образования ZrO_2 и SiO_2 при окислении ZrB_2 и SiC.

Покрытия на основе других тугоплавких соединений, как правило, имеют температурный предел их защитного действия в кислородсодержащих потоках, не превышающий 1650–1750 °С. Эффективными для поверхностной и объемной защиты КМК с SiC-матрицей являются покрытия на основе силикатов и алюмосиликатов: муллита, кордиерита, целезиана, стронциевого анортита, силикатов редкоземельных элементов, а также на основе более высокотемпературных соединений: титанатов, цирконатов и гафнатов алюминия, скандия и редкоземельных элементов [37–43].

Альтернативой КМК на основе SiC-матрицы для функционирования на воздухе при высоких температурах являются КМК системы оксид/оксид. Наибольшие успехи здесь были достигнуты в создании КМК на основе Al_2O_3 -волокон и Al_2O_3 -матрицы. Однако для применения их с очень большой продолжительностью (> 100 ч) при температурах выше 1100 °С требуется дополнительное теплозащитное покрытие (ТЗП). В работе [44] рассматривались различные варианты ТЗП для КМК из пористого Al_2O_3 , усиленного Al_2O_3 -волокнами типа Nextel 720. В качестве основы для ТЗП были выбраны глинозем и муллит. Для получения покрытий из этих материалов использовалось плазменное напыление и погружение в суспензию с последующим спеканием. Кроме того, для нанесения покрытия из Al_2O_3 был использован и другой метод — реакционное связывание, основанное на окислении порошковых смесей $Al-Al_2O_3$. Этот метод приводит к получению пористого

Al_2O_3 с более высокой механической прочностью по сравнению с обычным спеканием. Основным показателем качества покрытий для данных КМК является их теплопроводность. Было установлено, что наименьшая теплопроводность достигается при использовании муллитового покрытия, полученного естественным спеканием субмикронного порошка, нанесенного методом погружения (0,7 Вт/(м·К)), и реакционно-связанного Al_2O_3 (0,3 Вт/(м·К)). Исследования показали, что ТЗП из спекленного муллита с пористостью 40 % и толщиной 2 мм не отслаивалось от основы после выдержки в течение 100 ч при 1200 °С, так как имеет ТКЛР более близкий к ТКЛР композита (разница менее $1 \cdot 10^{-6}$ 1/К). Необходимо отметить, что однослойные защитные покрытия были разработаны прежде всего для неохлаждаемых конструкций из КМК, работающих при относительно низких температурах, и должны быть непроницаемыми (плотными и без трещин) и иметь ТКЛР, максимально соответствующий ТКЛР композита [45]. С появлением новых типов КМК для использования при значительно более высоких температурах (>1600 °С) потребовалась разработка новых концепций создания многослойных защитных покрытий.

В настоящее время разработаны и практически используются защитные структуры второго поколения с двухслойными химически стойкими барьерными покрытиями. При выборе соединений, способных выполнять функцию барьерного слоя, необходимо учитывать ряд условий [33]:

- соединения должны быть термодинамически стабильны и химически устойчивы во всем температурном диапазоне эксплуатации изделий;
- барьерный слой должен согласовываться по физико-механическим свойствам с подложкой и покрытием, а также обеспечивать снижение скорости химических и диффузионных процессов в переходном слое между подложкой и покрытием.

Кроме того, должна учитываться проблема температурного расширения подложки и покрытия, которая является частью проблемы сцепления подложки с покрытием. Различие ТКЛР покрытия и подложки может привести к возникновению напряжений. Из практики нанесения покрытий известно, что наиболее устойчивые покрытия получают при разнице ТКЛР покрытия и подложки, не превышающей 10 % [43]. Один из путей решения этой проблемы основан на создании специальных многослойных покрытий (например, системы ZrB_2-SiC), позволяющих компенсировать разность ТКЛР основы и покрытия.

Еще большую эффективность показывают барьерные покрытия третьего поколения, к которым можно отнести покрытия, состоящие из трех слоев, каждый из которых имеет свое функциональное назначение [46, 47]. Например, нижний (грунтовый) слой кремния обеспечива-

ет хорошее сцепление с подложкой; промежуточный слой — муллит или композиция муллита и алюмосиликатов бария и стронция; верхний слой — алюмосиликат бария и стронция, обеспечивающий термозащитные свойства вследствие низкой теплопроводности. Все слои наносят методом модифицированного плазменного распыления. Такое покрытие обеспечивает работоспособность КМК системы SiC/SiC при 1250 °C в течение 14–17 тыс. ч [48].

В настоящее время для термозащиты кремнийсодержащих КМК применяют многослойные покрытия, в которых число слоев достигает 6–8. В частности, известно многослойное покрытие, включающее слои на основе силикатов и тугоплавких оксидов гафния и циркония (температуры плавления 2758 и 2715 °C соответственно), что обеспечивает повышение рабочих температур до 1650 °C [40].

Перспективным и интенсивно разрабатываемым подходом к решению проблем защиты КМК является нанесение внешнего стеклообразующего или металлического покрытия, подверженного химическим превращениям при термической обработке или в процессе эксплуатации изделий. Как уже отмечалось выше, к такому типу материалов относятся Si, SiC, B и боросодержащие соединения, образующие при нагреве оксиды, способствующие залечиванию микротрещин [28].

Данная стратегия реализована и при создании многослойных покрытий. Приведено описание трехслойного покрытия [49], в котором каждый слой выполняет свои функции (рис. 4, а): первый — связующий слой, например плотный слой SiC (для SiC-матрицы, получаемой по газофазной технологии) или слой кремния (для SiC-матрицы, получаемой по технологии жидкофазного силицирования), который осаждается на внешнюю поверхность композита в конце уплотнения волокнистой заготовки; второй — функциональный слой, содержащий, например, B, B₄C, SiB₆ или Si–B–C смеси, которые могут образовывать жидкие оксиды (B₂O₃ или B₂O₃–SiO₂) при воздействии окислительной атмосферы в заданном диапазоне температур; третий — верхний барьерный слой, который может быть плотным SiC-слоем. Общая толщина покрытия составляет порядка 150–200 мкм. Когда под воздействием циклической нагрузки в покрытии возникают микротрещины, они заполняются жидкими оксидами, что замедляет или останавливает диффузию кислорода вглубь КМК.

Еще более эффективная стратегия защиты КМК заключается в замене однородной SiC-матрицы на многослойную матрицу, создаваемую на основе аналогичного принципа [49]. Такая самовосстанавливающаяся матрица может быть получена по технологии пульсирующего газофазного процесса уплотнения волокнистого каркаса. Здесь матрицу осаждают в виде повторяющихся в заданной последовательности слоев, содержащих тонкие слои X, действующие как механическая

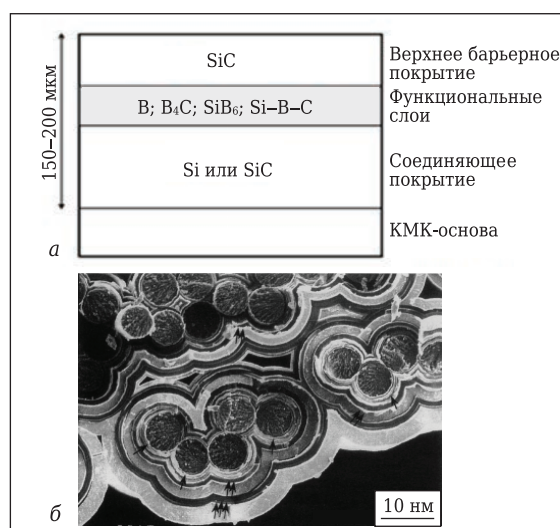


Рис. 4. КМК с многослойным покрытием (а) и многослойной самовосстанавливающейся матрицей (б)

защита (X может быть C, C (B), BN, BN (Si) или любой другой подходящий материал для механической защиты), и слои Y из материалов, образующих жидкие оксиды (рис. 4, б). Такая организация матрицы обеспечивает функционирование КМК в течение 1000 ч при циклическом нагружении на воздухе при температуре до 1100 °C.

В настоящее время появилась информация о разработке защитных покрытий нового класса на основе сложнелегированных силицидных систем, например покрытия системы Si–Ti–Mo–легирующий элемент (B, Y, Al, Zr, Hf, Nb, V, W, Cr, Fe, Mn и пр.) [35, 50]. Эти покрытия способны обеспечить эффективную защиту от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии в широком температурном диапазоне — от 300 до 2100 К. Покрытие представляет собой многослойную наноструктуру с толщиной отдельных слоев 10–1000 нм. Обеспечивается быстрое самозалечивание микро- и макродефектов в покрытии и эффективное образование оксидной пленки на поверхности.

Еще один перспективный путь создания нового поколения термозащитных и антиокислительных покрытий заключается в разработке составов на основе бескислородных соединений — боридов и карбидов. В [33] описана технология производства мультислойных покрытий состава HfC/SiC. Результаты испытаний показали, что образцы КМ с такими покрытиями выдержали достаточно длительное (в течение 140 мин) действие высоких температур (~2300 °C). Вследствие низкой теплопроводности градиент температур на поверхности покрытия и слоя углеродсодержащей подложки достигал 480 °C. При кратковременном нагреве покрытия обеспечивали защиту композита при 2837 °C в течение 60 с.

Новые возможности для обеспечения защиты КМК от высокотемпературного окисления открывает подход, основанный на создании функционально-градиентных материалов, в которых защитный материал создается как часть приповерхностного

объема КМК, в отличие от слоистых материалов со специальным защитным покрытием. В [51] получен градиентный материал на основе пористого керамического КМ с использованием золь-гель технологии. Пористый SiC-материал пропитывался раствором алкоксосацетилацетонатов Zr, Hf и Y. После проведения нескольких циклов золь-гель процесса в приповерхностных слоях композита образовывалась тугоплавкая оксидная матрица $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$. Проведенное исследование термического поведения на воздухе КМ системы SiC/($ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$) в диапазоне до 1400 °С показало существенное увеличение окислительной стойкости полученного материала по сравнению с исходным SiC-композитом. Исследование микроструктуры КМ подтвердило образование приповерхностного слоя толщиной 1–1,5 мм, существенно более плотного, чем объемная часть материала, с практически отсутствующей открытой пористостью (порядка 0,04 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в работе анализ показал, что в настоящее время существуют и нашли практическое развитие несколько базовых подходов к проблеме повышения коррозионно- и жаростойкости огнеу-

порных волокнисто-армированных КМК, основанных на модифицировании их состава, внутренней структуры и поверхности. Были выделены четыре направления решения данной проблемы:

- использование наиболее термодинамически стабильных коррозионно- и жаростойких армирующих волокон;
- нанесение защитных покрытий на поверхность армирующих волокон;
- модифицирование матрицы микро- и наноразмерными наполнителями, обеспечивающими «самозалечивающий» эффект при возникновении дефектов микроструктуры композита в процессе эксплуатации в агрессивных средах;
- нанесение коррозионно- и жаростойких поверхностных слоев.

Проведен анализ современного состояния и основных тенденций развития данных подходов, который показал, что их реализация, в том числе и комбинирование, открывает широкие возможности создания эффективных КМК для применения в изделиях высокотемпературной техники, эксплуатирующихся в области высоких и сверхвысоких температур и в условиях воздействия окислительных и коррозионных сред.

Библиографический список

1. **Костилов, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костилов, А. Н. Варенков — М. : Интернет Инжиниринг, 2003. — 560 с.
2. **Gasch, M. J.** Ultra high temperature ceramic composites / M. J. Gasch, D. T. Ellerby, S. M. Johnson // Handbook of Ceramic Composites. — Kluwer Academic Publishers, 2005. — P. 197–224.
3. **Сорокин, О. Ю.** Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов / О. Ю. Сорокин, Д. В. Гращенков, С. С. Солнцев, С. А. Евдокимов // ВИАМ/2014-Тр-06-08. — 13 с.
4. **Гаршин А. П.** Материаловедение. Техническая керамика в машиностроении / А. П. Гаршин. — М. : Юрайт, 2016. — 296 с.
5. **Стороженко, П. А.** Новые бескислородные предкерамические полимеры — нанометаллополикарбосиланы и наноразмерные наполнители — уникальные материалы для повышения прочности и окислительной стойкости углеграфитов и стабилизации высокопрочной и высокотемпературной керамики / П. А. Стороженко, А. М. Цирлин, С. П. Губин [и др.] // Серия Критические технологии. Мембраны. — 2005. — № 4 (28). — С. 68–74.
6. **Naslain, R.** Materials design and processing of high temperature ceramic matrix composites: state of the art and future trends / R. Naslain // Adv. Compos. Mater. — 1999. — Vol. 8, № 1. — P. 3–16.
7. **Кулик, В. И.** Композиционные материалы: классификация, армирующие волокна и реактопластичные связующие : уч. пособие ; под ред. Е. В. Мешкова / В. И. Кулик. — СПб. : изд. СПбГТУ, 2000. — 160 с.
8. Углеродные волокна и углекомпозиаты : пер. с англ. / под ред. Э. Фитцера. — М. : Мир, 1988. — 336 с.
9. **Фиалков, А. С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А. С. Фиалков. — М. : Аспект Пресс, 1997. — 718 с.
10. **Васильев, В. В.** Композиционные материалы : справочник / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин [и др.] ; под общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. — М. : Машиностроение, 1990. — 512 с.
11. **Зеленский, Э. С.** Армированные пластики — современные конструкционные материалы / Э. С. Зеленский, А. М. Куперман, Ю. А. Горбаткина [и др.] // Российский химический журнал (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2001. — Т. XLV, № 2. — С. 56–74.
12. **Щурик, А. Г.** Искусственные углеродные материалы / А. Г. Щурик. — Пермь, 2009. — 342 с.
13. **Bunsell, A. R.** A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres / A. R. Bunsell, A. Piant // J. Mater. Sci. — 2006. — № 41. — P. 823–839.
14. **Милейко, С. Т.** Высокотемпературные композиты с керамической матрицей / С. Т. Милейко // Деформация и разрушение материалов. — 2011. — № 5. — С. 21–29.
15. **Bunsell, A. R.** Oxide fibers / Handbook of Ceramic Composites / A. R. Bunsell ; ed. by Narottam P. Bansal. — Kluwer Academic Publishers, 2005. — P. 3–31.
16. **Ткаченко, Л. А.** Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов / Л. А. Ткаченко, А. Ю. Шаулов, А. А. Берлин // Неорганические материалы. — 2012. — Т. 48, № 3 — С. 261–271.
17. **Bacos, M. P.** Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection / M. P. Bacos // Le Journal de Physique IV. — 1993. — Vol. 3. — P. 1895–1903.
18. **Wang, Y. Q.** Oxidation protection of carbon fibers by coatings / Y. Q. Wang, B. L. Zhou, Z. M. Wang // Carbon. — 1995. — Vol. 33, № 4. — P. 427–433.
19. **Пат. 2170220 Российская Федерация.** Способ получения углерод-углеродного композиционного материала / Н. П. Радимов, Ю. К. Чистяков ; заявитель и патентообладатель ЗАО «ЭКО-Карбон» ; заявл. 09.11.99 ; опубл. 10.07.01, Бюл. № 19.

20. **Gadiou, R.** The synthesis of SiC and TiC protective coatings for carbon fibers by the reactive replica process / R. Gadiou, S. Serverin, P. Gibot // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28. — P. 2265–2274.
21. **Бакланова, Н. И.** Интерфейсные покрытия на армирующих углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей : автореферат дис. ... докт. хим. наук. — Новосибирск, 2010. — 40 с.
22. **DiCarlo, J. A.** SiC/SiC composites for 1200 °C and above / Handbook of Ceramic Composites / J. A. DiCarlo, H.-M. Yun, G. N. Morscher, R. T. Bhatt ; ed. by Narottam P. Bansal. — Kluwer Academic Publishers, 2005. — P. 77–98.
23. **Fuller, J.** New directions for the air force ceramics basic research program / J. Fuller // Proceedings of the Workshop «Electrosynthesis of High Temperature Materials and Related Topics». — Center of Competence in Applied Electrochemistry, Wiener Neustadt, 2002. — 5 p.
24. **Naslain, R.** Si-matrix composite materials for advanced jet engines / R. Naslain, F. Cristin // MRS Bulletin. — 2003. — № 9. — P. 854–858.
25. **Krenkel, W.** C/C–SiC composites for advanced friction systems / W. Krenkel, B. Heidenreich, R. Renz // Adv. Eng. Mater. — 2002. — Vol. 4, № 7. — P. 427–436.
26. **Bertrand, S.** SiC/SiC minicomposites with nanoscale multilayered fibre coatings / S. Bertrand, R. Paillet, J. Lamon // Compos. Sci. Technol. — 2001. — № 6. — P. 363–367.
27. **Hager, M. D.** Self-healing materials / M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens [et al.] // Adv. Mater. — 2010. — Vol. 22, Iss. 47. — P. 5424–5430.
28. **Плясункова, Л. А.** Исследование применения защитных покрытий от высокотемпературного окисления в КМК состава SiC–Cf / Л. А. Плясункова, В. Н. Рудыкина, И. Ю. Келина // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 9. — С. 6–9.
29. **Минаков, В. Т.** Керамоматричные композиты / В. Т. Минаков, С. С. Солнцев // Все материалы. Энциклопедический справочник. — 2007. — № 2. — 13 с.
30. **Fang, X.** Ablation of C/SiC, C/SiC–ZrO₂ and C/SiC–ZrB₂ composites in dry air and air mixed with water vapor / X. Fang, F. Liu, H. Su [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. — P. 2985–2991.
31. **Yi, W.** Effects of TaC addition on the ablation resistance of C/SiC / W. Yi, X. Yongdong, W. Yiguang [et al.] // Mater. Lett. — 2010. — Vol. 64. — P. 2068–2071.
32. **Tang, S.** Comparison of thermal and ablation behaviors of C/SiC composites and C/ZrB₂–SiC composites / S. Tang, J. Deng, S. Wang, W. Liu // Corr. Sci. — 2009. — Vol. 51. — P. 54–61.
33. **Лебедева, Ю. Е.** Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC / Ю. Е. Лебедева, Н. В. Попович, Л. А. Орлова // ВИАМ/2013-Тр-02-06. — 19 с.
34. **Бакланова, Н. И.** Высокотемпературные защитные покрытия для углеродсодержащих материалов / Н. И. Бакланова, Н. Б. Морозова, В. В. Лозанов // Тезисы докладов XX Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск, 2013. — С. 227, 228.
35. **Астапов, А. Н.** Разработка высокотемпературных защитных покрытий на углеродсодержащие композиционные материалы применительно к особотеппонагруженным элементам конструкций авиакосмической и ракетной техники : автореф. дис. ... канд. техн. наук, Москва, 2011. — 25 с.
36. **Yang, X.** ZrB₂/SiC as a protective coating for C/SiC composites: effect of high temperature oxidation on mechanical properties and anti-ablation property / X. Yang, L. Wei, W. Song [et al.] // Composites. Part B. — 2013. — Vol. 45. — P. 1391–1396.
37. **Webster, J. D.** Oxidation protection coatings for C/SiC based on yttrium silicate / J. D. Webster, M. E. Westwood, F. H. Hayes // J. Eur. Ceram. Soc. — 1998. — Vol. 18. — P. 2345–2350.
38. **Пат. 6759151 США.** Multilayer article characterized by low coefficient of thermal expansion outer layer / Lee K. N. ; заявл. 22.05.02 ; опубл. 06.07.2004.
39. **Пат. 2322425 Российская Федерация, МПК С 04 В 41/87.** Способ поверхностной и объемной защиты керамоматричных композитов типа C/SiC и SiC/SiC / Кузнецов Н. Т., Саркисов П. Д., Рыбин В. В., Севастьянов В. Г., Орлова Л. А., Симоненко Е. П. ; заявл. 07.09.06 ; опубл. 20.04.08.
40. **Solntsev, S. S.** High-temperature composite materials and coatings on the basis of glass and ceramics for aerospace technics / S. S. Solntsev // Russ. J. Gen. Chem. — 2011. — Vol. 81, № 5. — P. 992–1000.
41. **Lee, K. N.** New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide / K. N. Lee, R. A. Miller, N. S. Jacobson // J. Am. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78, № 3. — P. 705–710.
42. **Пат. 6410148 США.** Silicon based substrate with environmental / thermal barrier layer / Eaton H. E., Allen W. P., Jacobson N. S. [et al.] ; опубл. 25.06.02.
43. **Lee, K. N.** Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS / K. N. Lee, D. S. Fox, J. I. Eldridge [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 8. — P. 1299–1306.
44. **Parlier, M.** Potential and perspectives for oxide / oxide composites / M. Parlier, M.-H. Ritti, A. Jankowiak // J. Aerospace Lab. — 2011. — Iss. 3. — 12 p.
45. **Padture, N. P.** Advanced structural ceramics in aerospace propulsion / N. P. Padture // Nature Materials. — 2016. — Vol. 15. — 7 p.
46. **Van Roode, M.** Ceramic matrix composite combustor liners: a summary of field evaluations / M. Van Roode, J. Price, N. Miriyala, D. Leroux // J. Eng. Gas Turb. Power. — 2007. — Vol. 129, № 1. — P. 21–30.
47. **Schulte-Fischedick, J.** Oxidation behaviour of C/C–SiC coated with SiC–B₄C–SiC–cordierite oxidation protection system / J. Schulte-Fischedick, J. Schmidt, R. Tamme [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. — 2004. — Vol. 386, № 1/2. — P. 428–434.
48. **Lee, K. N.** Residual stresses and their effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics / K. N. Lee, J. I. Eldridge, R. C. Robinson // J. Am. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 12. — P. 3483–3488.
49. **Naslain, R. R.** SiC-matrix composites: nonbrittle ceramics for thermo-structural application / R. R. Naslain // Int. J. Appl. Ceram. Techn. — 2005. — Vol. 2, [2]. — P. 75–84.
50. **Терентьева, В. С.** Многофункциональные высокотемпературные покрытия Д5 МАИ и М1 МАИ / В. С. Терентьева, Б. Е. Жестков // Химическая физика. — 2009. — Т. 28, № 5. — С. 64–70.
51. **Симоненко, Е. П.** Функционально градиентный композиционный материал SiC/(ZrO₂–HfO₂–Y₂O₃), полученный с применением золь-гель метода / Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов [и др.] // Композиты и наноструктуры. — 2011. — № 4. — С. 52–64. ■

Получено 13.04.17

© А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов, 2017 г.