

УДК 66.018.83

DOI: 10.15372/ChUR2024601

EDN: CDSWNQ

## Поведение композита $C_f/ZrB_2-SiC$ , полученного методом керамических препрегов, в высокоэнтальпийном газовом потоке

А. В. УТКИН<sup>1</sup>, Д. А. БАННЫХ<sup>1</sup>, М. А. ГОЛОСОВ<sup>1</sup>, А. Т. ТИТОВ<sup>2</sup>, Н. И. БАКЛАНОВА<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: utkin@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН,  
Новосибирск, Россия

(Поступила 29.04.2024; после доработки 27.08.2024; принята к печати 25.09.2024)

### Аннотация

Высокотемпературные керамические материалы  $C_f/ZrB_2-SiC$ , состоящие из тугоплавкой матрицы  $ZrB_2-SiC$ , армированной непрерывными углеродными волокнами ( $C_f$ ), представляют повышенный интерес для разработки теплозащиты нового поколения двигательных установок, призванных работать в экстремальных условиях температур, механических нагрузок и агрессивных газовых потоков. В фокусе исследований таких композитов – окислительная и абляционная устойчивость, которые являются определяющими характеристиками для практического применения высокотемпературных материалов. В настоящей работе высокотемпературные композиты  $C_f/ZrB_2-SiC$  были получены методом керамических препрегов, основанном на пропитке углеродного жгута керамической суспензией, формировании однонаправленных керамических лент с последующей их выкладкой, пиролизом и силицированием. Методом электронной микроскопии с привлечением энерго-дисперсионного анализа, выполненного при разных ускоряющих напряжениях, изучена морфология и распределение фаз по объему керамических композитов  $C_f/ZrB_2-SiC$ . Впервые исследовано поведение таких материалов в условиях воздействия скоростного потока плазмы при температуре вплоть до 2100 °С. Давление воздуха составляло 0.35 МПа, расход воздуха – 6 м<sup>3</sup>/ч. Композит демонстрирует устойчивое поведение вплоть до 2000 °С в течение 300 с. Проведен сравнительный анализ микроструктуры композита до и после газодинамических испытаний. Определены фазовый и элементный состав, а также морфология сечения композита. Показано, что абляционная устойчивость композита обусловлена формированием сложной микроструктуры, в которой можно выделить несколько подслоев, каждый из которых препятствует диффузии кислорода внутрь композита. Повышение температуры до 2100 °С приводит к значительной деградации композита. Полученные данные могут быть использованы для дальнейшего совершенствования состава высокотемпературных композитов, пригодных для устойчивого функционирования деталей и узлов энергетических установок в экстремальных условиях.

**Ключевые слова:** керамические композиты, диборид циркония, карбид кремния, окисление, диоксид циркония

### ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературные керамические материалы, состоящие из карбидов и боридов переходных металлов IV–VI групп, в частности

$ZrB_2-SiC$  и  $HfB_2-SiC$ , активно исследуются в качестве возможных материалов для разработки теплозащиты нового поколения двигательных установок, обладающих более высокими показателями коэффициента полезного действия (КПД).

Такие двигательные установки призваны работать в экстремальных условиях температур, механических нагрузок и агрессивных газовых потоков [1–6]. В фокусе этих исследований – окислительная и абляционная устойчивость, которые являются определяющими характеристиками для практического применения высокотемпературных материалов [7–11].

Опубликовано много работ об особенностях окисления монолитной керамики  $ZrB_2-SiC$  в области высоких температур [7]. Теоретическое и экспериментальное исследование механизма окисления монолитной керамики  $ZrB_2-SiC$  при температурах до 1800 °C показало, что ее окислительная стойкость реализуется за счет формирования слоистой микроструктуры, включающей: 1) наружный стекловидный слой  $SiO_2$ ; 2) низлежащий слой, состоящий преимущественно из спеченных вместе зерен  $ZrO_2$  со стекловидной фазой  $SiO_2$  между ними; 3) пористый слой  $ZrB_2-SiC$ , обедненный по карбиду кремния; 4) слой, состоящий из неокисленной части керамики  $ZrB_2-SiC$ . Установлено, что лимитирующей стадией процесса является диффузия кислорода через слои  $SiO_2$  и  $ZrO_2-SiO_2$  [10]. Повышение температуры испытания до 2000 °C и выше приводит к появлению более сложной микроструктуры материала, которая является не только следствием процессов, аналогичных тем, которые выявлены для температурной области ниже 1800°C, но и следствием таких явлений, как интенсивное течение и удаление с поверхности боросиликатного расплава, имеющего при этих температурах низкую вязкость. Показано, что под воздействием высокоэнтальпийного потока газа вместе с боросиликатным расплавом удаляется частично растворенный в нем диоксид циркония. Следует отметить плохую воспроизводимость количественных результатов изучения кинетики окисления керамики  $ZrB_2-SiC$  не только при сверхвысоких температурах, но и при более низких температурах испытаний, проведенных разными исследовательскими группами [7].

Единичные работы посвящены исследованию окислительной устойчивости композитов  $ZrB_2-SiC$ , армированных непрерывными или дискретными углеродными волокнами, в высокоэнтальпийном газовом потоке [3, 12–14]. Малочисленность таких работ связана, прежде всего, с трудностью их получения. Например, для получения изотропно армированного композита необходимо равномерно распределить легкие дискретные углеродные волокна по всему

объему матрицы, состоящей из боридов или карбидов тугоплавких металлов с высоким удельным весом. Дальнейшие шаги включают консолидацию этих смесей и получение конечного композита с помощью горячего прессования, искрового плазменного спекания и др. [14]. Хотя изотропно армированные композиты востребованы в высокотемпературном материаловедении, задача получения трещиностойких композитов, армированных непрерывными волокнами, работающих в экстремальных условиях, и задача испытания их окислительной устойчивости стали приоритетными.

Обзор имеющихся немногочисленных литературных данных показывает, что поведение армированного композита в целом укладывается в схему, которая была предложена для монолитной керамики  $ZrB_2-SiC$ , однако имеет некоторые особенности, в первую очередь, обусловленные присутствием углеродных волокон, имеющих низкую окислительную устойчивость [3].

Ранее нами был разработан простой и вариативный метод формирования керамических композитов, армированных нерерывными углеродными волокнами ( $C_f$ ), с общей пористостью менее 3 % [15–17]. Для того чтобы выработать рекомендации по использованию таких композитов для высокотемпературных приложений, необходимо исследовать отклик композита на воздействие экстремальных условий. Цель настоящей работы заключалась в изучении поведения армированного нерерывными углеродными волокнами композита  $C_f/ZrB_2-SiC$ , полученного методом керамических препрегов, в условиях воздействия на него высокоэнтальпийного газового потока плазмы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В качестве исходных веществ для приготовления предкерамических суспензий использовали порошок диборида циркония ( $ZrB_2$ , 98 %, ТУ 6-09-03-46-75, Юмэкс, Россия) с размером частиц  $D_{50} = 14$  мкм (анализатор частиц Microsizer 201, Россия) и порошок карбида кремния ( $SiC$ , 98.6 %, Pacific Rundum Co., Япония) с размером частиц  $D_{50} = 0.86$  мкм. Порошок  $ZrB_2$  механически обрабатывали в планетарной шаровой мельнице РМ 100 (стаканы и мелющие тела из WC, Retsch, Германия) в течение 6 ч. После механической обработки средний размер частиц  $ZrB_2$  уменьшился до  $D_{50} = 1.3$  мкм. В качестве армирующего компонента использовали непре-

рывное углеродное волокно (диаметр филамента 7 мкм, UMT430, UMATEX, Россия), в качестве органического связующего – смолу СФ-010 (ГОСТ 18694-80, Россия), а в качестве растворителя – ацетон технической чистоты (99 %).

#### Методы приготовления и испытания композитов

Композиты  $C_f/ZrB_2-SiC$  изготовлены методом керамических препрегов, подробно описанным в работах [14–16]. На первом этапе были приготовлены керамические суспензии, состоящие из порошков  $ZrB_2/SiC$ , органического связующего и растворителя. Объемное соотношение растворителя и смолы составляло 1 : 2. Жгут углеродного волокна пропускали через суспензию, после чего подавали на барабан, обеспечивающий параллельную намотку. Полученную ленту раскраивали и собирали в стопки по 12–18 шт. с чередованием направления армирующего волокна  $0-90-0^\circ$ , помещали в вакуумный пакет, далее нагревали в автоклаве, а затем в вакууме до  $1000^\circ C$  для разложения органического связующего. Образцы подвергали силицированию расплавом кремния при  $1500^\circ C$  в вакуумной печи. В составе керамической матрицы содержание  $SiC$  составило более 30 об. %, доля углеродного волокна в полученных композитах составила  $40 \pm 2$  об. %. Пористость композита определяли методом гидростатического взвешивания в этаноле и с помощью автоматического гелиевого пикнометра UltraPyc 1200e (Quantachrome Instruments, США). Общая пористость составила 2.9 %, открытая – 2.1 %, закрытая – 0.8 %.

Газодинамические испытания по определению окислительной стойкости композитов при лобовом натекании воздушно-газопламенной струи на образец проводились на стенде плазмотрона ЭДГ-200М (ЦНИИИСМ, г. Хотьково). Образцы композитов  $C_f/ZrB_2-SiC$  представляли собой диски диаметром 30 мм и толщиной ~4.5 мм. Плотность теплового потока до  $5000 \text{ кВт/м}^2$ ; давление плазмообразующего газа 0.35 МПа; скорость струи до 300 м/с. Рабочий ток составлял 120–400 А, напряжение –  $120 \pm 1$  В. Максимальное время воздействия струи плазмотрона – 500 с. Контроль температуры в центре фронтальной поверхности образца осуществляли с помощью пирометра Marathon MR1S (Raytek, США) и дублировали с помощью термовизора “Тандем VS-415” (Си Эн Техно, Россия).

#### Методы исследования

Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре D8 Advance ( $CuK_\alpha$ -излучение, Bruker, Гер-

мания) в геометрии  $\theta-\theta$  в диапазоне  $2\theta = 10-130^\circ$ . Полученные данные обрабатывались полнопрофильным методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Topas 4.2 (Bruker, США). Фазовый анализ проводили с использованием программного обеспечения Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems, Великобритания) и базы данных ICDD PDF-4 (2011 г.).

Микроструктуру и элементный состав образцов композита анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образцы композитов разрезали алмазной пилой, заливали в эпоксидную смолу и полировали набором поликристаллических алмазных суспензий Aquapol-P (Kemet International Ltd., Великобритания). Изображения получали с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 LMU (Tescan, Чехия), оснащенного энерго-дисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) INCA Energy 450 X-Max80 (Oxford Instruments, Великобритания). Для обнаружения тяжелых металлов спектры ЭДС регистрировали при ускоряющем напряжении 20 кВ (возбуждение M- и L-серии Zr и K-серии Si). Сканирующий электронный микроскоп SU8220 (Hitachi, Япония), оснащенный детекторами QUAD и Quantax 60 EDS (Bruker, США), использовали для обнаружения бора и других элементов при ускоряющем напряжении 6 кВ (Центр коллективного пользования “Наноструктуры” Института физики полупроводников СО РАН, Новосибирск). В качестве эталона калибровки использовали  $Ni_3V$ . Относительная погрешность определения содержания бора составила ~27 %.

Фазовый состав продуктов окисления композита был исследован также методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с помощью спектрометра LabRam HR Evolution (Horiba Scientific, Япония), совмещенного с оптическим микроскопом. Длина волны лазерного возбуждения 633 нм.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения в режиме обратно-рассеянных электронов сечения исходного образца композита  $C_f/ZrB_2-SiC$ . По данным СЭМ/ЭДС, заполнение пространства керамическими частицами по объему композита неравномерно. Картирование по всем элементам, включая бор, показывает, что присутствуют области, в которых частицы  $ZrB_2$  концентрируются в межслоевом пространстве, тогда как внутренняя часть жгутов волокна содержит в

основном частицы SiC. Наряду с этим можно наблюдать области, в которых частицы  $ZrB_2$  обнаруживаются и внутри жгутов углеродного волокна, что, по-видимому, обусловлено проникновением той доли частиц измельченного  $ZrB_2$ , которые имеют размер менее 1 мкм.

Температурно-временной режим абляции композитов  $C_f/ZrB_2-SiC$  представлен на рис. 2, а, разогрев поверхности осуществляли ступенчато. Общее время воздействия составило 500 с. В первые 170 с испытания при температуре 1800 °С в центре образца механических нарушений целостности его поверхности не наблюдается. С повышением температуры в центре образца до 2000 °С во временном интервале 175–350 с температурное поле становится неустойчивым, что может быть следствием образования жидкости и снижения вязкости расплава [18, 19]. Повышение температуры до 2100 °С приводит к интенсивному растеканию образовавшейся суспензии, состоящей из твердых частиц и жидкости, под воздействием струи плазматрона. На рис. 2, б–г приведены фотографии поверхности композита до испытаний, во время воздействия струи плазматрона и после охлаждения образца соответственно. Наиболее поврежденным является центр образца. В нем образовался кратер, поверхность которого покрыта стеклообразной фазой голубоватого цвета. Глубина кратера – 1.1 мм, что составляет ~25 % от первоначальной толщины образца. Линейная скорость абляции композита – 2.2 мкм/сек. Как видно из рис. 2, г, поверхность образца после охлаждения представлена радиально направленными образованиями из твердой белой фазы, распределенной в стеклообразной фазе. Потеря массы композита в условиях тестирования составила ~8 %.

Отделившийся после окисления поверхностный слой композита был измельчен и исследован методом качественного и количественного рентгенофазового анализа (РФА). Установлено, что наружный окисленный слой состоит преимущественно из  $ZrO_2$  (моноклинная и кубическая модификация, 81.23 и 7.44 % соответственно) и  $\beta-SiO_2$  (2.53 %) (рис. 3). Присутствие кубической модификации  $ZrO_2$  можно объяснить стабилизацией этой фазы вследствие высокой скорости охлаждения. В порошке также был обнаружен неокисленный  $ZrB_2$  (8.80 мас. %), присутствие которого в слое с продуктами окисления может быть связано с абляционным уносом.

Более полную картину о микроструктуре и составе окисленного композита можно получить из данных СЭМ/ЭДС-анализа сечения образца.

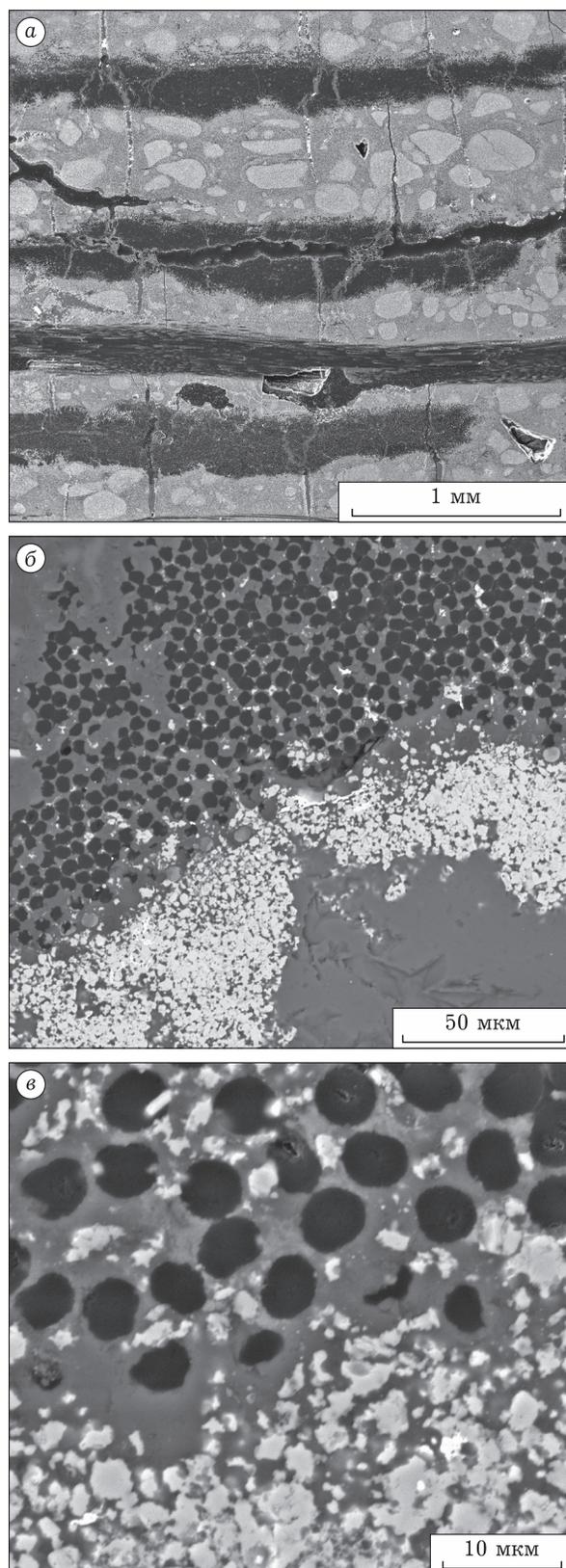


Рис. 1. СЭМ-изображения поперечного сечения образцов композитов  $C_f/ZrB_2-SiC$ : общий вид (а); область с неравномерным распределением частиц  $ZrB_2$  и SiC (б); область с более равномерным заполнением частиц  $ZrB_2$  и SiC (в).

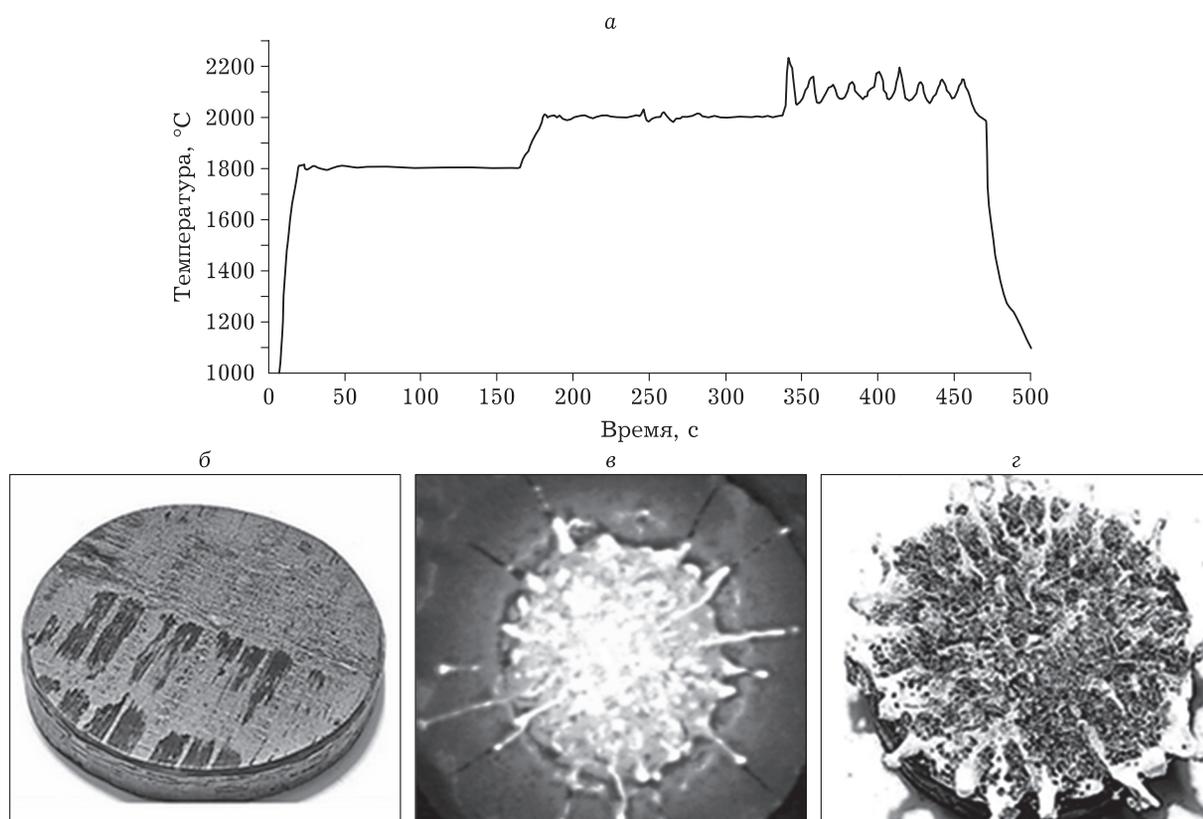


Рис. 2. График температуры поверхности в центре пятна нагрева во время испытаний образца композита  $C_f/ZrB_2-SiC$  (а); фотографии образца до испытаний (б), во время испытаний (в) и после охлаждения до комнатной температуры (г).

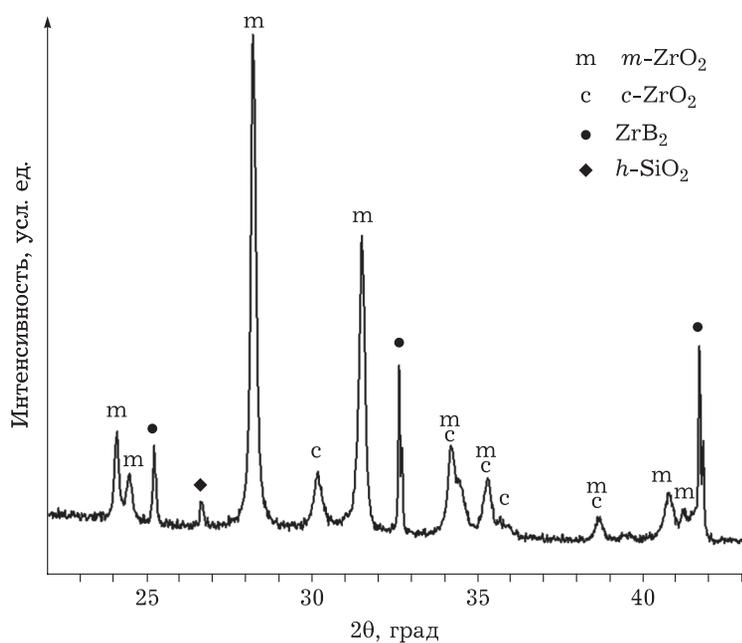


Рис. 3. Рентгенограмма отслоившейся поверхностной части образца композита  $C_f/ZrB_2-SiC$  после окисления в потоке плазмы.

Отметим, что морфологическая картина сечения меняется не только по глубине испытуемого образца, но и в зависимости от расположения

области наблюдения по отношению к центральной зоне, на которую была направлена струя плазматрона. На рис. 4 представлены СЭМ-

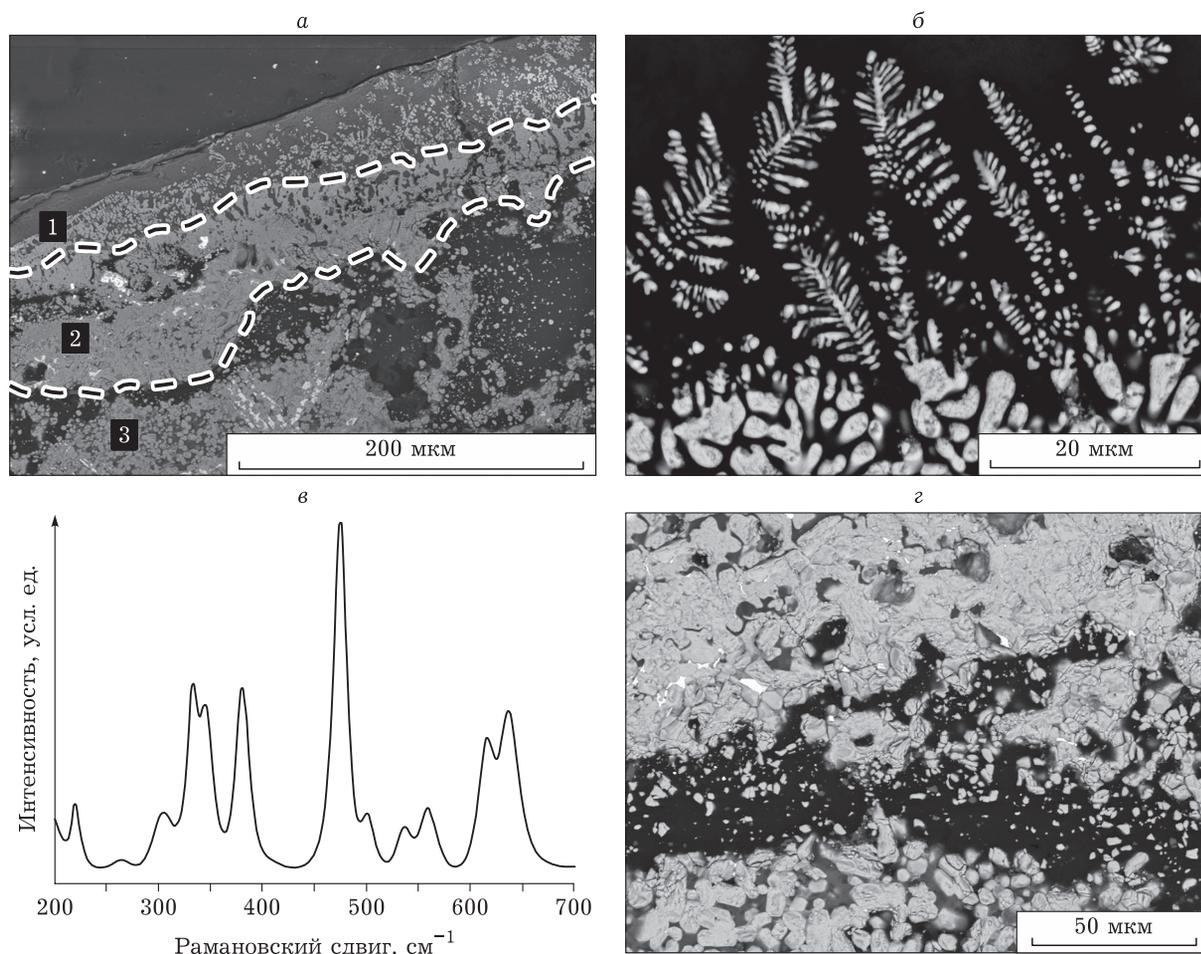
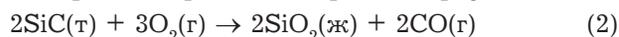


Рис. 4. Микроструктура сечения образца композита  $C_f/ZrB_2-SiC$  после окисления в потоке плазмы: общий вид окисленного слоя (а); СЭМ-изображение 1-го стеклообразного подслоя с дендритными кристаллами  $ZrO_2$  (б); КР-спектр частиц 2-го подслоя (в); детали 3-го окисленного подслоя (г).

снимки сечения центральной зоны образца, которая подверглась наиболее интенсивному воздействию и претерпела наиболее значительную деградацию. На поверхности присутствует стеклообразная фаза (см. рис. 4, а, подслой 1), сплошность которой нарушается в некоторых местах. Это может быть обусловлено тем, что под воздействием высокоскоростного потока газа расплавленная стеклообразная фаза, имеющая низкую вязкость при этих температурах, смещается от центра к периферии образца. Толщина серого стеклообразного подслоя в центральной части образца составила 30–40 мкм, в направлении к периферии толщина слоя увеличивается. Согласно данным СЭМ/ЭДС-анализа, в стеклообразной фазе присутствуют кремний, цирконий и кислород. Светлые частицы округлой или дендритной формы принадлежат фазе  $ZrO_2$ , более темная фаза является диоксидом кремния (см. рис. 4, б). Образование этих фаз можно описать следующими уравнениями реакций:

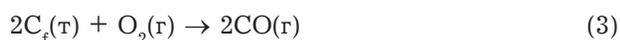


Данные СЭМ/ЭДС-анализа согласуются с данными РФА наружного слоя (см. рис. 3).

Бор в стеклообразном слое не обнаружен, по-видимому, из-за высокой скорости испарения  $B_2O_3$  в испытываемых условиях. Действительно, согласно данным [20], при  $T = 727^\circ C$  и  $p(O_2) = 0.2$  атм в паровой фазе над  $ZrB_2$  преобладает  $BO_2(г)$ , парциальное давление которого составляет  $10^{-11}$  атм ( $10^{-6}$  Па). При таком давлении паров испарение оксида бора не препятствует образованию защитного оксидного слоя, что приводит к параболической кинетике окисления. При  $T = 1527^\circ C$  в паровой фазе преобладает  $B_2O_3(г)$ , давление пара которого составляет  $\sim 10^{-2}$  атм (344 Па). При таком давлении образование пассивирующего слоя нарушается, так как образование и испарение оксида бора происходит с сопоставимыми скоростями [20].

Из литературных данных известно, что в системе  $ZrO_2-SiO_2-B_2O_3$  при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в боросиликатном стекле растворяется до 3 %  $ZrO_2$ , а при температуре  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  его растворимость возрастает до 10 %. Выделение  $ZrO_2$  в виде дендритов (см. рис. 4, б) обусловлено понижением растворимости и кристаллизацией при охлаждении расплавленного стекла. Ранее мы наблюдали образование дендритных кристаллов других тугоплавких оксидов после испытаний соответствующих боридов в условиях воздействия высокоэнтальпийного газового потока [21].

Ниже этого подслоя располагается второй подслоя, состоящий из спеченных зерен  $ZrO_2$  неправильной формы, вытянутых в направлении, перпендикулярном абляционной поверхности (см. рис. 4, а). В КР-спектрах, измеренных с этих областей, присутствуют полосы, относящиеся только к моноклинной фазе  $ZrO_2$  (см. рис. 4, в). По данным элементного микроанализа, между спеченными зернами  $ZrO_2$  можно обнаружить фазу  $SiO_2$ , причем в некоторых случаях в стеклообразную фазу погружены частицы  $ZrO_2$  (см. рис. 4, а). Таким образом, обе составляющие этого подслоя – и стеклообразная фаза, заполняющая поры, и спеченные кристаллы тугоплавкого диоксида циркония – замедляют диффузию кислорода внутрь композита. Следов углеродных волокон в этом слое не обнаружено, по-видимому, вследствие их окисления, которое можно описать уравнением реакции



Третий подслоя окисленной части отличает морфологическая неоднородность (см. рис. 4, а, з). В нем, наряду с отдельно расположенными зернами округлой формы, по данным элементного анализа принадлежащими  $ZrB_2$ , присутствуют крупные агрегаты размером до 100 мкм, состоящие из зерен  $ZrB_2$ , связанных посредством карбида кремния. Между агрегатами присутствуют крупные поры, образование которых может объясняться окислением углеродных волокон и карбида кремния с образованием газобразных продуктов в соответствии с уравнениями реакций (2) и (3). Присутствие пор в этом подслое служит дополнительными каналами поступления кислорода вглубь композита. Ниже этого подслоя располагается неокисленная часть композита, в которой обнаруживается сохранившаяся микроструктура, а именно переплетения жгутов углеродных волокон, окруженных матрицей, состоящей из  $ZrB_2$  и SiC (по данным СЭМ/ЭДС).

Первые экспериментальные результаты по газодинамическому испытанию композита  $C_f/ZrB_2-SiC$ , полученного методом керамических препрегов, можно обобщить следующим образом. Композит демонстрирует устойчивое поведение при набегающем газовом потоке при температурах поверхности  $1800-2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Эта устойчивость обусловлена образованием пассивирующего стеклообразного слоя, содержащего  $SiO_2$  и  $B_2O_3$ , а также  $ZrO_2$ . Хотя давление паров  $B_2O_3$  при этих температурах является высоким, его испарение восполняется за счет продолжающегося окисления нижележащих слоев композита. Эндотермический процесс испарения  $B_2O_3$  может способствовать охлаждению поверхности композита и таким образом снижать тепловое воздействие плазменного потока [3]. Растворение  $ZrO_2$  в  $SiO_2/B_2O_3$  увеличивает вязкость расплава. Как было отмечено выше, при  $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$  в  $SiO_2$  растворяется до 10 %  $ZrO_2$ . В интервале температур  $1800-2000\text{ }^\circ\text{C}$  это обеспечивает стабильное поведение композита под воздействием высокоскоростного газового потока: уноса и растекания продуктов окисления не наблюдается, геометрия поверхности сохраняется. Несмотря на активное окисление углеродных волокон при этих температурах, возникающие каналы затягиваются стеклообразным слоем.

Отметим, что наиболее важную функцию в абляционной стойкости высокотемпературной керамики, включающей бориды и карбиды тугоплавких металлов, выполняют тугоплавкие оксиды, образующиеся при окислении. В рассматриваемом случае – это  $ZrO_2$ , имеющий низкое давление паров в исследуемом интервале температур [22]. Электронно-микроскопические снимки сечения композита свидетельствуют о том, что в рассматриваемых условиях образующийся в ходе окисления  $ZrO_2$  не спекается, поэтому плотноспеченный слой, который мог бы затруднить диффузию кислорода, не формируется. Однако формирующаяся микроструктура второго подслоя – крупные зерна  $ZrO_2$ , окруженные стеклообразной фазой, образующейся при окислении SiC, – может придавать абляционную устойчивость материалу, что подтверждается поведением композита в интервале температур  $1800-2000\text{ }^\circ\text{C}$  (см. рис. 2, а). Второй компонент высокотемпературной матрицы – карбид кремния – образует стеклообразную фазу  $SiO_2$  и удерживает остов из  $ZrO_2$ . Другая важная роль SiC в составе матрицы композита связана с тем, что коэффициент теплового расширения (КТР) SiC

имеет промежуточное значение между КТР углеродного волокна и КТР  $ZrB_2$ , что позволяет компенсировать возникающие термомеханические напряжения в композите [23–25].

Повышение температуры до 2100 °С приводит к изменению поведения композита, а именно абляционному уносу расплава и основного компонента – тугоплавкого оксида, и, тем самым, к изменению геометрии образца. Наблюдаемое поведение является следствием нескольких происходящих одновременно процессов. Во-первых, уменьшается вязкость силикатного расплава, что облегчает абляционный унос. Отметим, что вместе с расплавленным  $SiO_2$  уносится на периферию и  $ZrO_2$ , содержание которого в расплаве  $SiO_2$  может составлять около 11 мол. % при 2000 °С. Интенсивное удаление защитного стеклообразного слоя с поверхности образца приводит к ускорению деградации композита. Несмотря на наблюдаемый процесс спекания зерен  $ZrO_2$ , в ходе окисления превалирует процесс образования расплава, содержащего растворенный в нем  $ZrO_2$ , а также образование суспензии, содержащей твердые частицы  $ZrO_2$ .

Сравнение полученных данных с результатами, представленными в работе [12], в которой испытания образцов проводились в близких условиях, показывает перспективность разработанного способа формирования композитов. Так, при сопоставимых параметрах абляционной стойкости композитов и схожем механизме их окисления, использованный в настоящей работе метод формирования не требует многократного повторения процесса пропитки материала для достижения низкой пористости, а также применения при синтезе специфических кремнийорганических полимеров. Можно предположить, что понижение содержания  $SiC$  в исходной матрице композита, а также добавление в состав композита компонента(ов), способствующих образованию более вязких расплавов при окислении, приведет к увеличению стойкости композита к воздействию высокоэнтальпийного газового потока.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокотемпературные композиты  $C_f/ZrB_2-SiC$ , состоящие из тугоплавкой матрицы  $ZrB_2-SiC$ , армированной непрерывными углеродными волокнами, были получены методом керамических препрегов, основанном на пропитке углеродного жгута керамической суспензией, формировании однонаправленных керамических лент с последующей их выкладкой, пиролизом и силициро-

ванием. Методом электронной микроскопии с привлечением энерго-дисперсионного анализа, выполненного при разных ускоряющих напряжениях, изучена морфология, распределение фаз по объему и текстура керамических композитов  $C_f/ZrB_2-SiC$ .

Впервые исследовано поведение таких материалов в условиях воздействия скоростного потока плазмы при температуре вплоть до 2100 °С. Композит демонстрирует устойчивое поведение вплоть до 2000 °С в течение 300 с. Проведен сравнительный анализ микроструктуры композита до и после газодинамических испытаний. Определены фазовый и элементный состав, а также морфология сечения композита. Показано, что абляционная устойчивость композита обусловлена формированием сложной микроструктуры, в которой можно выделить несколько подслоев, каждый из которых препятствует диффузии кислорода внутрь композита. Повышение температуры до 2100 °С приводит к значительной деградации композита.

Полученные данные могут быть использованы для дальнейшего совершенствования состава высокотемпературных композитов, пригодных для устойчивого функционирования деталей и узлов энергетических установок в экстремальных условиях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00212.

Авторы выражают благодарность С. А. Терехову и Е. А. Антипову (АО «ЦНИИСТ») за помощь в проведении окислительных тестов, а также Т. А. Гавриловой (ИФП СО РАН) за электронно-микроскопические исследования, выполненные на низком ускоряющем напряжении, Ю. С. Мясниковой (ОСИА) за измерение КР-спектров образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications / W. G. Fahrenholtz, E. J. Wuchina, W. E. Lee, Y. Zhou (Eds.). New York: Wiley, 2014. 441 p.
- 2 Padture N. P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion // *Nat. Mater.* 2016. Vol. 15, No. 8. P. 804–809.
- 3 Ni D., Cheng Y., Zhang J., Liu J.-X., Zou J., Chen B., Wu H., Li H., Dong S., Han J., Zhang X., Fu Q., Zhang G.-J. Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings // *J. Adv. Ceram.* 2022. Vol. 11, No. 1. P. 1–56.
- 4 Rueschhoff L. M., Carney C. M., Apostolov Z. D., Cini-bulk M. K. Processing of fiber-reinforced ultra-high temperature ceramic composites: a review // *Int. J. Ceram. Eng. Sci.* 2020. Vol. 2, No. 1. P. 22–37.
- 5 Tang S., Hu C. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review // *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33, No. 2. P. 117–130.

- 6 Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M. C., Mellor W. M., Zhou N., Vecchio K., Luo J. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. Art. 37946.
- 7 Kane K. A., Pint B. A., Mitchell D., Haynes J. A. Oxidation of ultrahigh temperature ceramics: kinetics, mechanisms, and applications // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41, No. 13. P. 6130–6150.
- 8 Eakins E., Jayaseelan D. D., Lee W. E. Toward oxidation-resistant ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra high temperature ceramics // *Metall. Mater. Trans. A.* 2011. Vol. 42, No. 4. P. 878–887.
- 9 Севастьянов В. Г., Симоненко Е. П., Гордеев А. Н., Симоненко Н. П., Колесников А. Ф., Папынов Е. К., Шичалин О. О., Авраменко В. А., Кузнецов Н. Т. Получение керамического материала состава HfB<sub>2</sub>-SiC (10–20 об. %) и исследование их поведения под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха // *Журн. неорганической химии.* 2014. Т. 59, № 12. С. 1611–1632.
- 10 Parthasarathy T. A., Rapp R. A., Opeka M., Cinibulk M. K. Modeling oxidation kinetics of SiC-containing refractory diborides // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95, No. 1. P. 338–349.
- 11 Pellegrini C., Balat-Pichelin M., Rapaud O., Bêche E. Oxidation resistance of Zr- and Hf-diboride composites containing SiC in air plasma up to 2600 K for aerospace applications // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48, No. 2. P. 2177–2190.
- 12 Chen B.-W., Ni D.-W., Lu J., Cai F.-Y., Zou X.-G., Zhou H.-J., Dong S.-M. Multi-cycle and long-term ablation behavior of C<sub>t</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC composites at 2500 °C // *Corros. Sci.* 2021. Vol. 184. Art. 109385.
- 13 Zhang D., Yu H., Wang A., Hu P., Ren L., Sun D. Ablation behavior and mechanisms of 3D C<sub>t</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC composite applied in long-term temperature up to 2400 °C // *Corros. Sci.* 2021. Vol. 190. Art. 109706.
- 14 Воротыло С., Левашов Е. А., Потанин А. Ю., Логинов П. А., Швындина Н. В. Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения *in situ* волокнами карбида кремния // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2020. № 1. С. 41–54.
- 15 Уткин А. В., Прокип В. Э., Банных Д. А., Голосов М. А., Бакланова Н. И. Микроструктура и механические свойства композитов C/(ZrB<sub>2</sub>-SiC), полученных из керамических лент // *Неорганические материалы.* 2022. Т. 58, № 2. С. 192–199.
- 16 Уткин А. В., Бакланова Н. И. Новый способ получения керамоматричных композитов, армированных непрерывным волокном, через промежуточные препреги [Электронный ресурс] // *Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия: материалы V Всерос. науч.-техн. конф., Москва, 09 декабря 2022 г. М.: Курчатov. ин-т, 2022. С. 25–34. URL: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1527.pdf> (дата обращения: 26.04.2024).*
- 17 Орбант Р. А., Уткин А. В., Банных Д. А., Голосов М. А., Бакланова Н. И. Влияние иттрия на свойства композитов ZrB<sub>2</sub>-SiC, армированных углеродным волокном // *Неорганические материалы.* 2023. Т. 59, № 11. С. 1253–1261.
- 18 Karlsdottir S. N., Halloran J. W. Oxidation of ZrB<sub>2</sub>-SiC: influence of SiC content on solid and liquid oxide phase formation // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92, No. 2. P. 481–486.
- 19 Gangireddy S., Karlsdottir S. N., Halloran J. W. Liquid oxide flow during oxidation of zirconium diboride-silicon carbide ultra high temperature ceramics // *Key Eng. Mater.* 2010. Vol. 434–435. P. 144–148.
- 20 Fahrenholtz W. G. The ZrB<sub>2</sub> volatility diagram // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88, No. 12. P. 3509–3512.
- 21 Baklanova N. I., Lozanov V. V., Titov A. T. One-step preparation of TaIr<sub>3</sub>-based material and its ablation performance under extreme environmental conditions // *Corros. Sci.* 2018. Vol. 143. P. 337–346.
- 22 Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
- 23 Ковалев Д. Ю., Коновалихин С. В., Калинин Г. В., Коробов И. И., Кравченко С. Е., Хоменко Н. Ю., Шилкин С. П. Тепловое расширение микро- и нанокристаллических порошков ZrB<sub>2</sub> // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56, № 3. С. 270–277.
- 24 Stockmeier M., Sakwe S. A., Hens P., Wellmann P. J., Hock R., Magerl A. Thermal expansion coefficients of 6H silicon carbide // *Mater. Sci. Forum.* 2009. Vol. 600–603. P. 517–520.
- 25 Pradere C., Sauder C. Transverse and longitudinal coefficient of thermal expansion of carbon fibers at high temperatures (300–2500 K) // *Carbon.* 2008. Vol. 46, No. 14. P. 1874–1884.