

На правах рукописи



Бардин Николай Григорьевич

**Жаростойкие покрытия для углеродных и
углерод-карбидокремниевых композиционных
материалов**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в научно-производственном отделе углеродных карбидо-кремниевых материалов АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» и на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Макаров Николай Александрович,
заведующий кафедрой химической технологии
керамики и огнеупоров
Российского химико-технологического университета
имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Шаяхметов Ульфат Шайхизаманович,
заведующий кафедрой инженерной физики и физики
материалов
Башкирского государственного университета

кандидат технических наук
Тимофеев Иван Анатольевич,
начальник отдела керамоматричных композиционных
материалов АО «Композит»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Челябинский государственный
университет»

Защита состоится «23» апреля 2020 г. в ___ час. ___ мин. на заседании диссертационного совета Д.002.060.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат диссертации разослан _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.002.060.04,
кандидат геолого-минералогических наук



Ивичева С.Н.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В связи с быстрыми темпами развития современной техники возникает необходимость в разработке новых видов многофункциональных конструкционных материалов. В последние десятилетия все большее распространение получают углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) благодаря комплексу уникальных физико-механических, теплофизических, радиационных и эрозионных свойств, что позволяет использовать их в авиа- и машиностроении, реакторостроении, металлургии и т.д.

Основным недостатком всех типов углеродных материалов, в том числе УУКМ, является низкая стойкость к окислению при температурах выше 500 °С, что делает их непригодными для применения в кислородсодержащей атмосфере при высокой температуре. Следовательно, такие материалы нуждаются в модификации с целью улучшения их работоспособности в окислительных средах.

Значительный вклад в разработку методов повышения стойкости к окислению углеродных материалов внесли А.С. Тарабанов, В.И. Костиков, Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко, С.А. Колесников, Г.А. Кравецкий, А.В. Кузнецов, В.В. Конокотин, А.Н. Шуршаков, М.В. Сазонова, В.В. Родионова, В.И. Змий, Л.А. Ткаченко, Q. Fu, R. Kochendorfer, F.H. Gern, W. Krenkel и многие другие.

Одним из основных способов повышения окислительной стойкости УУКМ является объемное силицирование расплавом кремния, в результате которого полученный композиционный материал состоит из карбида кремния, углерода матрицы и волокон, а также непрореагировавшего кремния. Стойкость силицированных УУКМ к окислению в кислородсодержащей атмосфере во многом зависит от их фазового состава: высокое содержание остаточного углерода матрицы и волокон в композите со значительной площадью его выхода на поверхность изделия после механической обработки негативно сказываются на термохимической стойкости материала, существенно снижая срок его эксплуатации при температурах более 1400 °С. Таким образом, объемное силицирование проблему низкой стойкости к окислению углеродных материалов полностью не решает.

Повышение стойкости к окислению в кислородсодержащей атмосфере углерод-углеродных материалов и силицированных УУКМ при температурах выше 1400 °С вполне возможно благодаря силицированию их поверхности, в результате чего на композите образуется плотный слой карбида кремния, который может выступать как в качестве самостоятельного покрытия для защиты УУКМ от окисления в воздушной атмосфере до температур 1600–1700 °С, так и в качестве промежуточного слоя между углерод-углеродной подложкой и более жаростойким покрытием. Перспективным вариантом такого покрытия с температурой эксплуатации более 1700 °С является покрытие $\text{MeB}_2\text{-SiC}$, где в качестве тугоплавкого бориды используется HfB_2 или ZrB_2 . При работе таких покрытий в воздушной атмосфере на их поверхности образуется оксидная пленка, препятствующая дальнейшему проникновению кислорода в глубь материала. Стоит отметить, что широкое использование покрытий для защиты УУКМ от окисления может стать проблематичным вследствие дороговизны исходных материалов, а также сложности промышленного применения современных методов их получения, таких, как золь-гель технология или искровое плазменное спекание (SPS). Таким образом, актуальной является разработка жаростойкого покрытия для УУКМ технологичным способом, позволяющим применять его в промышленном масштабе. Покрытия на силицированных УУКМ значительно повысят перспективы применения этих материалов в качестве теплозащиты для космических аппаратов или огнеупорных элементов высокотемпературных печей.

Цель работы – создание жаростойкого покрытия для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов, способного служить в среде диссоциированного воздуха при температурах более 1400 °С.

Для достижения цели решали следующие **задачи**:

1. Исследование кинетики образования слоя карбида кремния при парофазном силицировании УУКМ для определения температуры силицирования и времени выдержки при получении бездефектного покрытия SiC-Si на углеродном материале методом осаждения кремния из паровой фазы.

2. Определение параметров, с помощью которых возможно регулировать толщину, микротвердость и фазовый состав покрытия SiC-Si для углеродного материала, полученного шликерно-обжиговым методом.

3. Определение влияния добавок тугоплавких боридов на характеристики покрытия SiC-Si для углеродного материала, полученного шликерно-обжиговым методом.

4. Исследование окислительной стойкости УУКМ с покрытиями из SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si в среде статичного и потоке диссоциированного воздуха.

Научная новизна

1. Установлены кинетические закономерности образования слоя карбида кремния на углеродном материале при парофазном силицировании. Показано, что энергия активации взаимодействия углеродного материала с парообразным Si составляет 85 кДж/моль, что на 10 % выше, чем при жидкофазном силицировании. Кинетические кривые роста слоя SiC при парофазном силицировании имеют два участка с переходом характера зависимостей из параболического в экспоненциальный. Резкое увеличение толщины покрытия SiC-Si после 20 мин выдержки по экспоненциальному закону при разных температурах осаждения паров Si связано с быстрой кристаллизацией зерен карбида кремния в пленке пересыщенного углеродом расплава Si и на границе раздела C/Si вследствие взаимодействия углерода и кремния.

2. Определены основные параметры, с помощью которых можно регулировать характеристики покрытия SiC-Si, нанесенного шликерно-обжиговым методом. Выявлено, что повышение вязкости шликерной суспензии приводит к увеличению толщины покрытия, возрастанию неравномерности по толщине, дефектности и уменьшению микротвердости. Содержание карбида кремния в покрытии повышается с увеличением соотношения компонентов дисперсной фазы, снижением преобладающего размера частиц и степени трехмерной упорядоченности углеродного наполнителя, увеличением температуры синтеза SiC, а также времени выдержки.

3. Показано, что формирование промежуточного карбидного подслоя толщиной 40–50 мкм между подложкой УУКМ и основным покрытием увеличивает микротвердость покрытий ZrB₂-SiC-Si и HfB₂-SiC-Si на 15 и 13 % соответственно по сравнению с покрытиями без подслоя.

4. Выявлено, что введение в исходную шликерную суспензию 50 мас. % добавок тугоплавких боридов ZrB₂ и HfB₂ положительно влияет на окислительную стойкость покрытия SiC-Si, полученного шликерно-обжиговым методом. Скорость окисления УУКМ с покрытием при этом снижается на три порядка, а энергия активации процесса окисления увеличивается в 2,5 раза для покрытия с боридом циркония и 3,2 раза для покрытия с боридом гафния.

5. Установлено, что основным механизмом защиты покрытия HfB₂-SiC-Si, полученного шликерно-обжиговым методом, от окисления в среде диссоциированного воздуха является образование на его поверхности барьерного слоя из диоксида кремния при температурах до 1600 °С, из диоксида и ортосиликата гафния при более высоких температурах.

Практическая значимость работы определяется тем, что:

1. Методом парофазного силицирования на углеродном композите сформированы бездефектные покрытия SiC-Si с содержанием карбида кремния до 97 об. %. Определены технологические параметры осаждения парообразного кремния на УУКМ, позволяющие

получить покрытия толщиной 2–20 мкм (температура силицирования 1700–1850 °С, время выдержки 3–20 мин) и покрытия толщиной 20–40 мкм (температура силицирования 1900–1950 °С, время выдержки 3–10 мин).

2. Шликерно-обжиговым методом синтезированы покрытия SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si для углеродных и углерод-карбидокремниевых материалов, а также отработаны параметры их нанесения. Выявлено, что для формирования слоя SiC-Si с содержанием карбида кремния ~ 95 об. %, толщиной около 50 мкм и микротвердостью до 18 ГПа необходимо нанесение на подложку одного слоя шликерной суспензии вязкостью ~ 250 мПа·с, составом дисперсной фазы 60 мас. % Si + 40 мас. % C. При этом более предпочтительно использование в качестве наполнителя углерода с низкой степенью совершенства кристаллической структуры и преобладающим размером частиц < 10 мкм. Установлены температурно-временные режимы для синтеза бездефектного карбидокремниевых слоев: температура силицирования 1850 °С, время выдержки ≤ 15 мин; температура силицирования 1950 °С, время выдержки ≤ 5 мин.

3. Проведены исследования окислительной стойкости углеродных материалов с покрытиями SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si в среде статичного и потоке диссоциированного воздуха на плазмотроне. Показано, что УУКМ с разработанными покрытиями имеют гораздо меньшую скорость окисления, чем высокоплотный углерод-углеродный композиционный материал со схемой армирования типа 4D-L (4D-L-УУКМ) и объемно-силицированный композит. При испытаниях на плазмотроне в одних и тех же условиях (максимальная температура – 1500 °С, время испытания – 600 с) материалы с покрытиями продемонстрировали гораздо меньший унос массы по сравнению с материалами без них. Полученные результаты позволяют рекомендовать покрытия SiC-Si, ZrB₂-SiC-Si и HfB₂-SiC-Si в качестве защитных от окисления для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов в среде диссоциированного воздуха при высоких температурах.

4. Результаты проведенных исследований использованы при выполнении договора между АО «НИИГрафит» и АО «Корпорация «МИТ» от 03.10.2016 № 223/5483-Д. Для дальнейших испытаний заказчику переданы опытные образцы из углерод-углеродного композиционного материала с покрытием из карбида кремния толщиной около 10 мкм, нанесенного парофазным методом.

5. Результаты работы нашли применение в учебном процессе при организации подготовки бакалавров по направлению подготовки 18.03.01 и магистров по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология в ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева.

На защиту выносятся:

1. Кинетические закономерности, выявленные при парофазном силицировании поверхности углеродного материала, их влияние на формирование покрытия SiC и, соответственно, обоснование выбора технологических параметров его нанесения.

2. Влияние состава и реологических свойств шликерной суспензии, а также температурно-временного режима термообработки на толщину, дефектность, микротвердость и фазовый состав покрытия SiC-Si, полученного шликерно-обжиговым методом.

3. Использование добавок тугоплавких боридов с целью повышения окислительной стойкости углеродного материала с покрытием, полученным шликерно-обжиговым методом.

4. Результаты исследования окислительной стойкости УУКМ с покрытиями SiC, SiC-Si и Me(Hf, Zr)B₂-SiC-Si, полученными различными методами.

Апробация работы

Основные положения и результаты исследований диссертационной работы были обсуждены на 7 конференциях, в том числе на XX Международной конференции: «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», г. Троицк, 2016 г.; XI Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», г. Минск, 2016 г.; II Научно-технической конференции

«Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия», ФГУП «ВИАМ», г. Москва, 2016 г.; III Научно-техническом семинаре «Проблемы проектирования, производства и испытания деталей и узлов авиационных двигателей из современных и перспективных композиционных и керамических материалов», ЦИАМ им. П.И. Баранова, г. Москва, 2017 г.; Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов, г. Троицк, 2017 г.; XI Международной конференции: «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», г. Троицк, 2018 г.; конкурсе научно-технических работ молодых сотрудников предприятий, научных и учебных заведений «Инженеры будущего-2017» в рамках «XV Международной конференции огнеупорщиков и металлургов», НИТУ «МИСиС», г. Москва, 2017 г.

Публикации

Результаты работы изложены в 8 публикациях в научных изданиях, рецензируемых ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, а также в тезисах 7 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения.

Материал диссертации изложен на 145 страницах машинописного текста, содержит 27 таблиц, 52 рисунка и 30 формул. Список литературы включает 122 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Актуальность темы диссертации обоснована необходимостью разработки технологичных методов поверхностной модификации углеродных материалов с целью повышения их работоспособности в кислородсодержащей среде. Сформулированы цель и задачи исследования, показаны и аргументированы научная новизна работы и ее практическая значимость.

Глава 1. Обзор литературы

Рассмотрены способы получения, свойства и основные методы повышения характеристик углерод-углеродных композитов. Показано, что, несмотря на высокие физико-механические и теплофизические свойства, УУКМ обладают низкой стойкостью к окислению в кислородсодержащей среде при температурах более 500 °С. Нанесение покрытий из пироуглерода и объемное силицирование в полной мере проблемы не решают ввиду значительной площади выхода углерода матрицы и волокон на поверхность композита. Сделан вывод о том, что для повышения стойкости к окислению УУКМ необходимо нанесение на них жаростойких покрытий, наиболее перспективными из которых являются карбидокремниевые покрытия, содержащие тугоплавкие соединения, которые при взаимодействии с кислородом образуют оксидный слой, препятствующий проникновению кислорода в глубь материала.

На основании обзора литературы поставлены цель и задачи работы.

Глава 2. Методическая часть

Перечислены методики исследования углерод-углеродных подложек и покрытий, основными из которых в данной работе являлись: метод А.А. Глаголева для определения количественного фазового состава покрытий; рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ на дифрактометре «ДРОН-4»; исследование микроструктуры, толщины и элементного состава покрытий на инвертированном металлографическом микроскопе Axio Observer A1m (Carl Zeiss) и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Phenom ProX с энергодисперсионной рентгеновской приставкой (EDX); определение динамической вязкости шликерной суспензии на ротационном вискозиметре Брукфильда серии dv-II+pro и капиллярном вискозиметре ВПЖ-2; измерение микротвердости покрытий на приборе

ПМТ-3М вдавливанием в поверхностный слой алмазного наконечника Виккерса по методу восстановленного отпечатка; испытания стойкости к окислению углеродного материала и УУКМ с покрытием в среде статичного воздуха в печи с хромит-лантановыми нагревателями и в потоке диссоциированного воздуха на высокочастотном плазмотроне ВГУ-4.

Глава 3. Экспериментальная часть

Приведены основные характеристики исходных и разрабатываемых материалов, методы их получения и технологическая схема нанесения покрытий SiC, SiC-Si и Me(Hf, Zr)B₂-SiC-Si на углеродные подложки.

3.1. Исходные материалы

В качестве углеродных подложек для нанесения покрытий использовали УУКМ плотностью более 1,90 г/см³ со схемой армирования 4D-L, который представляет собой композиционный материал с наполнителем в виде стержней толщиной 1,12–1,13 мм из углеродных нитей, связанных между собой коксом поливинилового спирта, и матрицей из пекового кокса. Открытая пористость подложек, определенная по количеству изооктана, проникшего в поры предварительно вакуумированного образца, составляла 3,1 %. В качестве образцов для сравнительной оценки окислительной стойкости также опробованы силицированные 4D-L-УУКМ, получаемые пропиткой расплавом кремния пористой углерод-углеродной основы со средней плотностью 1,55–1,60 г/см³ методом «дождевания».

Для жидкофазного и парофазного силицирования, а также в качестве исходного компонента в шликерной суспензии использовали технический кремний марки Кр00, характеризующийся низким содержанием примесей.

С целью изготовления шликерной суспензии для нанесения на поверхность углерод-углеродного композита были выбраны следующие компоненты. В качестве дисперсионной среды применяли водный раствор высоковязкой полианионной целлюлозы марки ПАЦ-В. Дисперсной фазой шликерной суспензии служили: порошок кремния марки Кр00, углеродные порошки с разным типом структуры: графит с высокой степенью трехмерной упорядоченности, пековый кокс с отсутствием трехмерной упорядоченности и кокс фенолформальдегидной смолы (ФФС) марки СФП-012А2 со сферолито-ленточной структурой.

В качестве добавок в шликерную суспензию с целью повышения окислительной стойкости покрытия SiC-Si применяли порошки тугоплавких гексагональных боридов HfB₂ и ZrB₂ с разными размерами частиц и низким содержанием примесей.

3.2. Получение подложек для нанесения покрытий

Основными операциями при изготовлении подложек из четырехмерно-армированного углерод-углеродного композиционного материала являлись: получение стержней методом протяжки углеродных нитей, пропитанных поливиниловым спиртом, через систему фильер с уменьшающимся сечением; изготовление каркасов с 4D-L схемой армирования ручным способом; пропитка каркасов расплавами средне- и высокотемпературного пека; карбонизация пропитанных каркасов с целью образования твердой углеродной матрицы из пекового кокса; высокотемпературная обработка в электровакуумной печи карбонизованных каркасов; механическая обработка полученных углерод-углеродных заготовок с целью изготовления образцов нужной формы и размеров для последующего нанесения покрытий или силицирования.

3.3. Нанесение покрытия SiC-Si на УУКМ парофазным методом

Образцы подложек, расположенные на диске-сепараторе, помещали в реактор из силицированного графита высокой плотности, на дно которого предварительно устанавливали тигли из мелкозернистого силицированного графита с кремнием внутри, раздробленным до размеров менее 10 мм. Реактор сверху накрывали крышкой с отверстием. Для исследования кинетических закономерностей парофазного силицирования УУКМ с целью обоснования

рационального выбора технологических параметров, обеспечивающих формирование на поверхности подложки сплошного плотного покрытия SiC с минимумом дефектов, осаждение кремния из паровой фазы проводили при разных температурах (1700–1950 °С) и временах выдержки (2–40 мин). По вышеописанной схеме получены покрытия на образцах 4D-L-УУКМ различной толщины (от 2,9 до 110 мкм) и степени дефектности, состоящие из SiC с включениями Si.

3.4. Нанесение покрытия SiC-Si на УУКМ шликерно-обжиговым методом

Технологическая схема получения покрытий SiC-Si на УУКМ шликерно-обжиговым методом включала в себя следующие основные стадии: приготовление связующего в виде водного раствора полианионной целлюлозы перемешиванием частиц ПАЦ-В в воде механической лабораторной мешалкой в течение времени ≥ 50 мин при температуре 40 °С для полного растворения частиц ПАЦ-В в воде; получение шликерной суспензии смешиванием в водном растворе ПАЦ-В порошков дисперсной фазы (кремний и углерод) в течение времени ≥ 20 мин для равномерного распределения порошков в шликерной суспензии; нанесение шликерной суспензии кистью на поверхность подложек из 4D-L-УУКМ; сушка образцов в сушильном шкафу при температуре не более 80 °С во избежание растрескивания шликерного слоя; термообработка образцов в электровакуумной печи при температурах выше 1700 °С с целью синтеза на поверхности углеродного материала покрытия из карбида кремния.

Экспериментально установлено влияние вязкости шликерной суспензии, которая регулировалась изменением концентрации ПАЦ-В в водном растворе, а также изменением содержания дисперсной фазы и массового соотношения ее компонентов, на толщину, дефектность и микротвердость покрытия SiC-Si. Толщина разрабатываемого покрытия также варьировалась изменением числа наносимых кистью слоев шликерной суспензии на поверхность УУКМ.

С целью формирования покрытия шликерно-обжиговым методом с максимальным содержанием карбида кремния исследовано влияние на фазовый состав массового соотношения Si:C и гранулометрического состава компонентов дисперсной фазы, температурно-временного режима термообработки в электровакуумной печи, а также типа углеродного наполнителя.

Повышения окислительной стойкости покрытия на УУКМ добивались введением добавок тугоплавких боридов ZrB₂ и HfB₂ в шликерную суспензию. Получено несколько составов шликерных суспензий с различным содержанием боридов, при этом экспериментально определялось влияние концентрации боридов на реологические свойства суспензии, а также толщину, дефектность, микротвердость, фазовый состав и стойкость к окислению покрытия SiC-Si.

Глава 4. Обсуждение полученных результатов

В данной главе представлены результаты экспериментов по получению покрытий SiC, SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si на углеродном материале силицированием из паровой фазы и по шликерно-обжиговой технологии соответственно, результаты определения окислительной стойкости и сравнение данного показателя для покрытий, полученных различными методами.

4.1. Исследование процесса получения покрытия SiC-Si на 4D-L-УУКМ парофазным силицированием

С помощью металлографического (рис. 1, а – г) и рентгенофазового анализа показано, что покрытия состоят из кубического SiC (на снимках – серого цвета) и остаточного кремния (на снимках – белого цвета), содержание которого уменьшается в среднем от 8 до 3 об. % при повышении температуры и времени выдержки от 1700 °С, 3 мин до 1850 °С, 20 мин. Выявлено,

что более высокие температуры и времена выдержки значительного влияния на фазовый состав покрытия не оказывают.

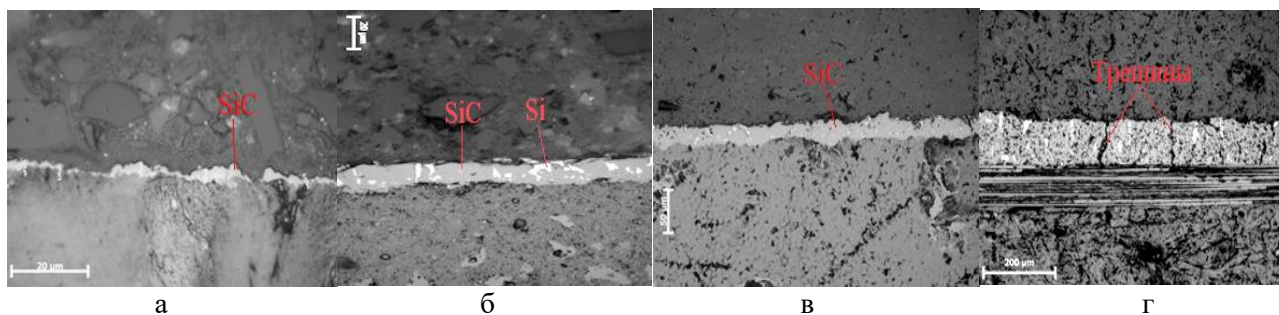


Рис. 1. Снимки микроструктуры покрытий SiC, полученных при разном температурно-временном режиме: а – 1700 °С, 5 мин; б – 1800 °С, 25 мин; в – 1850 °С, 25 мин; г – 1950 °С, 20 мин; увеличение: а – 100^х, б – 200^х, в – 500^х, г – 100^х

Кинетические кривые роста слоя SiC (рис. 2(а, б)) имеют два участка с переходом характера зависимостей из параболического (как при жидкофазном силицировании) в экспоненциальный с высокой величиной достоверности аппроксимации ($\geq 0,99$).

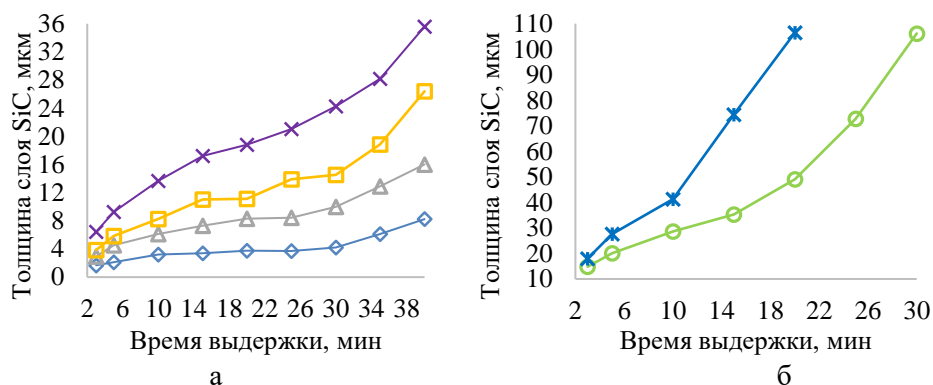


Рис. 2. Зависимость толщины слоя карбида кремния от времени выдержки при разных температурах поверхностного силицирования: а: \blacklozenge – 1700 °С, \blacktriangle – 1750 °С, \blacklozenge – 1800 °С, \blackcross – 1850 °С; б: \bullet – 1900 °С, \blackstar – 1950 °С

При температурах 1900 и 1950 °С интенсивный рост карбидокремниевого слоя начинается уже при малых временах выдержки (до 10 мин). На участках с высокой скоростью роста формирование SiC сопровождается образованием значительного количества дефектов в виде крупных кристаллов карбида (размером порядка 20–40 мкм), пор и трещин в покрытии, что также отчетливо видно на рис. 1г.

Причины вышеописанных явлений обусловлены особенностями механизма образования карбида кремния при парофазном силицировании, основными стадиями которого являются: образование первичного слоя карбида с размерами кристаллов 200–800 нм путем растворения в кремнии атомарного углерода и перехода в образовавшуюся из паровой фазы пленки расплава кремния микрогруппировок углерода; образование и рост более крупных кристаллов карбида (размером порядка 1–15 мкм) в течение непродолжительного времени выдержки (до 20 мин), вызванные, по-видимому, диффузией атомов углерода через слой nano-SiC, что подтверждается наличием на кривых рис. 2а первого параболического участка. Дальнейший экспоненциальный рост монослоя SiC с разрушением карбидокремниевого каркаса, особенно заметный при высоких температурах силицирования, происходит вследствие быстрой кристаллизации SiC как в пленке пересыщенного углеродом расплава Si на микрогруппировках, так и на границе раздела C/Si вследствие

продолжающегося взаимодействия углерода и кремния. Одновременно с этими эффектами происходит рекристаллизация образовавшегося SiC. Значительное тепловыделение, сопутствующее протеканию вышеперечисленных процессов, и столкновение нескольких фронтов кристаллизации приводят, по-видимому, к появлению трещин в покрытии.

Рассчитана энергия активации процесса образования карбидной фазы при силицировании углеродного материала осаждением кремния из паровой фазы. Полученное значение составило 85 кДж/моль вместо 77 кДж/моль при жидкофазном силицировании.

На основании результатов исследований сделаны следующие выводы: для получения бездефектного покрытия состава 97 об. % SiC + 3 об. % Si толщиной от 2 до 20 мкм процесс осаждения кремния из паровой фазы необходимо проводить в температурном интервале 1700–1850 °С в течение 3–20 мин, для получения покрытия толщиной от 20 до 40 мкм – в интервале 1900–1950 °С в течение 3–10 мин. Применение более длительных выдержек нецелесообразно вследствие значительного дефектообразования в покрытии.

4.2. Исследование процесса получения покрытия SiC-Si на 4D-L-УУКМ шликерно-обжиговым силицированием

Изменение концентрации ПАЦ-В в интервале 0,35–1,5 мас. % повышает вязкость шликера от 10 до 1006,7 мПа·с. Начиная с 0,9 мас. % происходит значительное возрастание вязкости, что обусловлено, по-видимому, превалированием при данной концентрации реопексационных свойств жидкости в коллоидной системе. Увеличение содержания дисперсной фазы, в качестве которой выступала смесь порошков кремния и пекового кокса в соотношении 1:1 и размерами частиц менее 20 мкм, приводит к появлению дилатантного эффекта, что также повышает вязкость шликерной суспензии до значений 900 мПа·с при концентрации дисперсной фазы 80 мас.%. Изменение же массового соотношения компонентов в шликере весомого влияния на его динамическую вязкость не оказывает, что дает возможность регулирования соотношения Si и C в широком диапазоне для дальнейшего исследования влияния этого соотношения на фазовый состав покрытия SiC-Si.

Данные в табл. 1 по влиянию вязкости шликерной суспензии и числа наносимых слоев на толщину, дефектность и микротвердость покрытия SiC-Si позволили сделать следующие выводы: для формирования на поверхности 4D-L-УУКМ бездефектного покрытия SiC-Si толщиной не менее 50 мкм, микротвердостью до 18 ГПа необходимо нанесение одного слоя шликерной суспензии вязкостью около 250 мПа·с, которая достигается при концентрации ПАЦ-В в водном растворе ~ 0,9 мас. % и содержании дисперсной фазы до 30 мас. %.

Таблица 1

Влияние вязкости и числа наносимых кистью слоев шликерной суспензии на толщину, дефектность и микротвердость разрабатываемого покрытия

Вязкость шликерной суспензии, мПа·с	10,5			256,7			485,0			1010,0		
	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5
Количество слоев, шт	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5
Средняя толщина покрытия, мкм	5,1	12,6	18,9	50,8	100,7	143,6	156,3	231,5	297,8	337,1	511,3	683,9
Количество трещин в покрытии, шт/1000 мкм	2	1	1	0	2	2	2	3	3	3	4	6
Микротвердость, ГПа	14,2	16,6	17,0	18,1	15,1	14,5	14,8	14,1	13,6	13,8	12,9	12,8

При использовании шликера меньшей вязкости микротвердость покрытий снижается, они формируются тонкими (менее 20 мкм) с наличием дефектов в виде трещин, как показано

в табл. 1, и образованием капель кремния с сопутствующим неравномерным распределением компонентов в объеме покрытия.

Суспензия вязкостью ≥ 480 мПа·с способствует образованию на УУКМ слоя неравномерной толщины, отличающейся от среднего значения более, чем на 15 %. При этом дальнейшее увеличение вязкости шликера ведет к повышению как неравномерности по толщине, так и количества образующихся дефектов в виде трещин.

Одним из наиболее значимых факторов, влияющих на фазовый состав покрытия, является массовое соотношение компонентов дисперсной фазы в шликерной суспензии (табл. 2).

Таблица 2

Влияние массового соотношения компонентов дисперсной фазы в шликерной суспензии на содержание основных фаз в покрытии

Массовое соотношение компонентов дисперсной фазы Si:C		1/4	3/7	2/3	1/1	3/2	7/3	4/1
Содержание основных фаз, об. %	SiC	<i>Разрушение покрытия</i>	<i>Разрушение покрытия</i>	45,9	71,3	93,2	82,1	34,2
	Si			54,1	28,7	6,8	17,9	65,8
	C			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Выявлено, что повышенное содержание углеродного наполнителя в виде пекового кокса (70–80 мас. %) в шликере приводит к разрушению покрытия в процессе его формирования при термообработке в электровакуумной печи, причиной чего является, по-видимому, недостаток кремния для синтеза SiC. Увеличение концентрации порошка кремния в дисперсной фазе более 60 мас. % приводит к снижению содержания SiC. Покрытия с таким составом дисперсной фазы имеют избыточную концентрацию кремния, что, ввиду уменьшения объема Si при нагревании, приводит к образованию трещин в слое SiC-Si.

С точки зрения оптимального фазового состава наиболее подходящим вариантом массового соотношения Si:C получился 3/2, при котором содержание карбида кремния является максимальным и составляет 93,2 об. %, а покрытие сохраняет свою целостность.

В табл. 3 показано, что при одних и тех же температурно-временных условиях формирования покрытия применение кокса фенолформальдегидной смолы (ФФС) способствует образованию наибольшего количества SiC, равного 95,6 об. %.

Таблица 3

Влияние типа углеродного наполнителя в дисперсной фазе шликерной суспензии на содержание основных фаз в покрытии

Тип углеродного наполнителя в дисперсной фазе		Графит	Пековый кокс	Кокс ФФС
Содержание основных фаз, об. %	SiC	91,2	93,8	95,6
	Si	8,8	6,2	4,4
	C	0,0	0,0	0,0

При использовании углеродного наполнителя с температурой обработки 2900 °С и наличием высокой доли упорядоченной графитовой структуры содержание карбида кремния получилось наименьшим и составило 91,2 об. %. Данный факт связан с более высокой скоростью науглероживания расплава кремния при использовании кокса ФФС вследствие высокого содержания дефектов и напряженных С-С связей в структуре последнего.

При исследовании влияния гранулометрического состава компонентов на содержание фаз в покрытии было выяснено следующее: для использования в качестве углеродного наполнителя наиболее подходящим оказался порошок кокса ФФС с преобладающим размером

частиц менее 10 мкм, так как его использование обеспечивает максимальное содержание карбида (95,1 об. %) в покрытии (табл. 4) из-за повышенной удельной поверхности частиц.

Применение порошков дисперсностью более 20 мкм приводит к появлению в покрытии остаточного непрореагировавшего при данных температурно-временных условиях углерода, что, очевидно, негативно скажется на жаростойкости разрабатываемого покрытия.

Таблица 4

Влияние гранулометрического состава углеродного наполнителя на содержание основных фаз в покрытии

Гранулометрический состав углеродного наполнителя, мкм		0–10	0–20	0–30	0–40
Содержание основных фаз, об. %	SiC	95,1	89,2	73,8	51,2
	Si	4,9	10,8	21,4	36,9
	C	0,0	0,0	4,8	11,9

Для того, чтобы на поверхности 4D-L-УУКМ сформировать бездефектное покрытие с максимальным содержанием карбида кремния до 95 об. % (табл. 5, рис. 3б) целесообразно проводить термообработку при 1850 °С с выдержкой в течение времени ≤ 15 мин или при более высоких температурах до 1950 °С с выдержкой до 5 мин.

Таблица 5

Влияние температуры термообработки и времени выдержки образцов в электровакуумной печи на содержание основных фаз в покрытии

Температура термообработки, °С		1750			1850			1950		
Время выдержки, мин		5	15	25	5	15	25	5	15	25
Содержание основных, об. %	SiC	78,8	82,7	86,3	89,9	95,0	95,0	94,1	95,9	98,1
	Si	21,2	17,3	13,7	10,1	5,0	5,0	9,9	6,1	4,9

Низкие температуры термообработки не позволяют получить слой с максимальным содержанием SiC (рис. 3а), количество которого в таком случае менее 90 об. % (табл. 5).

Более длительные выдержки способствуют появлению в покрытиях в процессе их формирования дефектов в виде пор и трещин (рис. 3в), как и при парофазном силицировании УУКМ, что обусловлено рекристаллизацией карбида кремния и, вследствие этого, разрушением каркаса SiC из-за сильного локального разогрева, сопутствующего данному процессу.

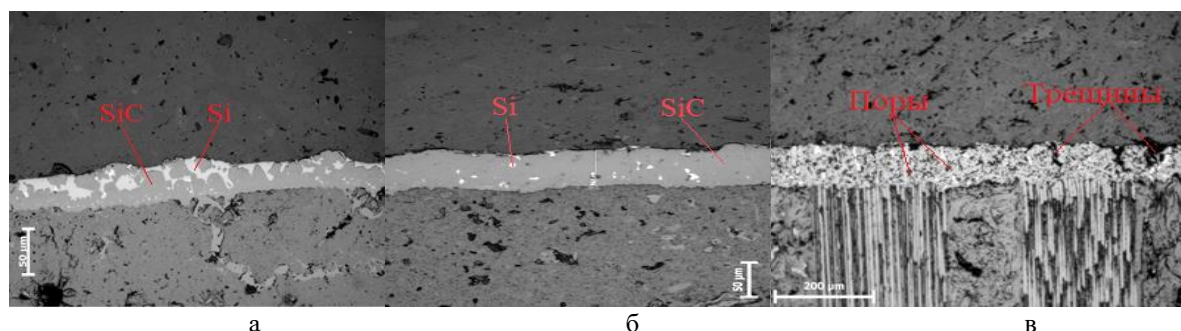


Рис. 3. Снимки микроструктуры покрытий SiC-Si, полученных при разном температурно-временном режиме: а – 1750 °С, 15 мин; б – 1850 °С, 15 мин; в – 1950 °С, 15 мин

4.3. Исследование влияния добавок тугоплавких боридов на характеристики покрытия, полученного шликерно-обжиговым методом

На основании проведенных в данной главе исследований сделаны следующие выводы. Введение в шликер порошков тяжелых боридов в количестве до 10 мас. % заметно увеличивает вязкость суспензии до значений, превышающих выбранное в предыдущей главе. Поэтому в качестве исходной была взята шликерная суспензия, наносимая на углеродный материал в один слой, с содержанием дисперсной фазы 20 мас. % (60 мас. % Si + 40 мас. % C), в которой концентрация порошков ZrB_2 и HfB_2 с размерами частиц менее 10 мкм варьировалась от 20 до 80 мас. %. Для формирования на 4D-L-УУКМ покрытий ZrB_2 -SiC-Si и HfB_2 -SiC-Si с содержанием в них боридов порядка 45–50 об. % и микротвердостью до 11,3 ГПа необходимо применение шликерной суспензии вязкостью около 280 мПа·с (табл. 6) с содержанием в ней дисперсной фазы состава 50 мас. % $Me(Zr, Hf)B_2$ + 30 мас. % Si + 20 мас. % C. Введение в состав дисперсной фазы боридов в количестве ≥ 60 мас. % нецелесообразно ввиду выхода значения вязкости шликера за пределы определенных значений. Правильность сделанного вывода подтверждается данными в таблице по количеству дефектов в виде трещин и пор, а также микротвердости покрытия.

Таблица 6

Влияние концентрации боридов в дисперсной фазе на вязкость шликерной суспензии, толщину, дефектность, микротвердость и фазовый состав покрытия

Концентрация боридов, мас. %	ZrB_2					HfB_2					
	20	40	50	60	80	20	40	50	60	80	
Вязкость шликерной суспензии, мПа·с	271	278	280	293	325	276	284	283	294	337	
Толщина покрытия, мкм	75,8	86,3	73,1	69,7	83,9	89,0	77,9	77,5	93,6	81,4	
Количество дефектов в покрытии, шт/1000 мкм	0	2	2	5	14	0	7	5	6	18	
Микротвердость, ГПа	11,2	11,3	11,3	9,3	7,9	10,6	9,8	9,7	9,4	6,9	
Содержание основных фаз, об. %	ZrB_2/HfB_2	18,6	35,1	47,3	58,2	69,2	15,9	37,7	47,8	52,7	74,3
	SiC	73,6	57,6	48,0	38,0	28,1	75,8	54,9	47,7	44,0	23,8
	Si	7,8	7,3	4,7	3,8	2,7	8,3	7,4	4,5	3,3	1,9

Предварительное нанесение промежуточного карбидного подслоя положительно влияет на механические свойства и дефектность разрабатываемых покрытий. Зависимости микротвердости покрытия с диборидами циркония и гафния от толщины промежуточного карбидокремниевого слоя (рис. 4) показали, что наиболее высоким ее значением – до 13 ГПа – обладали образцы, на которые был нанесен подслоем толщиной ~ 40–50 мкм.

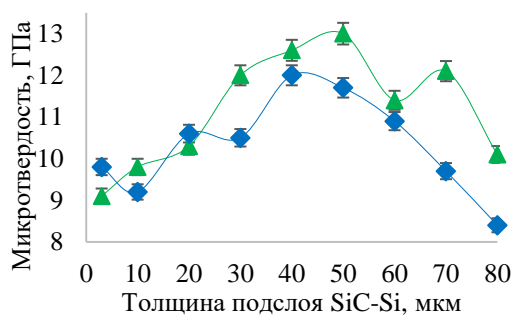


Рис. 4. Влияние толщины промежуточного подслоя на микротвердость покрытий: ▲ – ZrB_2 -SiC-Si, ◆ – HfB_2 -SiC-Si

Нанесение подслоя толщиной до 20 мкм заметного влияния на механические характеристики покрытия не оказывает. При значениях более 50 мкм происходит снижение уровня микротвердости одновременно с увеличением количества дефектов, причиной чего является охрупчивание подслоя из-за его напряженного состояния ввиду рекристаллизации карбида кремния.

Исследования микроструктуры полученных на углеродном (рис. 5(а, в)) и углерод-карбидокремниевом (с нанесенным предварительно промежуточным слоем SiC-Si на рис. 5(б, г)) материале покрытий показали, что они представляют собой слой карбида кремния с распределенными в нем изометричными частицами боридов. Сформированный подслоем толщиной около 40–50 мкм также отчетливо виден на рис. 5б и 5г.

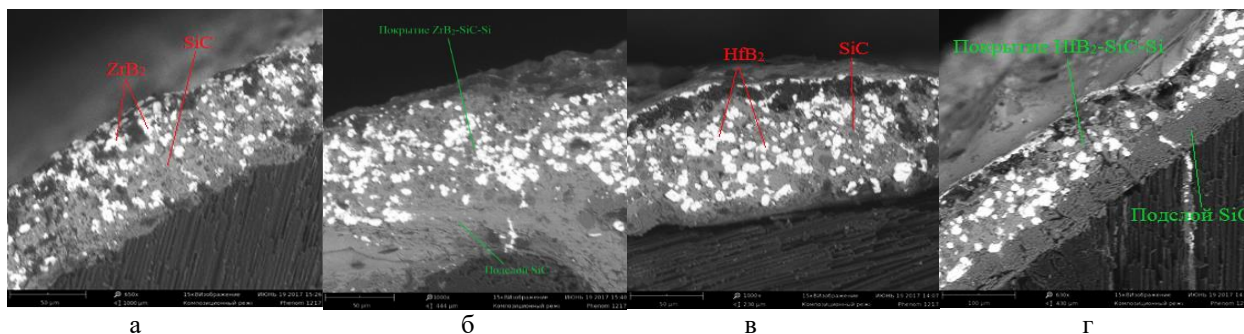


Рис. 5. Снимки микроструктуры покрытия с предварительно нанесенным подслоем и без него: а – ZrB_2 -SiC-Si без подслоя SiC, б – ZrB_2 -SiC-Si с подслоем SiC толщиной 40–50 мкм, в – HfB_2 -SiC-Si без подслоя SiC, г – HfB_2 -SiC-Si с подслоем SiC толщиной 40–50 мкм

4.4. Исследование окислительной стойкости образцов 4D-L-УУКМ с покрытиями SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si, полученными различными методами

Исследования окислительной стойкости углеродных образцов с покрытиями SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si, нанесенными парофазным и шликерно-обжиговым методами, показали следующие результаты: парофазное и шликерно-обжиговое покрытие из карбида кремния с включениями кремния значительно замедляет процесс окисления образцов УУКМ, что подтверждено результатами исследования скорости (рис. 6(а, б)) и энергии активации (табл. 7) окисления материала в среде статичного высокотемпературного воздуха в интервале температур 1000–1600 °С с временем выдержки до 140 мин. Скорости окисления материалов с разработанными покрытиями SiC-Si при максимальных температурах испытания отличаются на порядок от объемно-силицированного УУКМ и 4D-L-УУКМ, а энергии активации выше в среднем в 2,8 раза.

Введение в исходную шликерную суспензию добавок тугоплавких боридов циркония и гафния значительно повышает стойкость УУКМ к окислению в воздухе при высоких температурах: скорость потери массы материала с покрытиями ZrB_2 -SiC-Si и HfB_2 -SiC-Si при температуре 1600 °С ниже на 3 порядка (рис. 6б), а энергия активации окисления выше более чем в 2,5 и 3,2 раза, чем у несилицированного УУКМ и объемно-силицированного углеродного композита соответственно (табл. 7). Разницы в окислительной стойкости материалов с вышеуказанными типами покрытий практически нет.

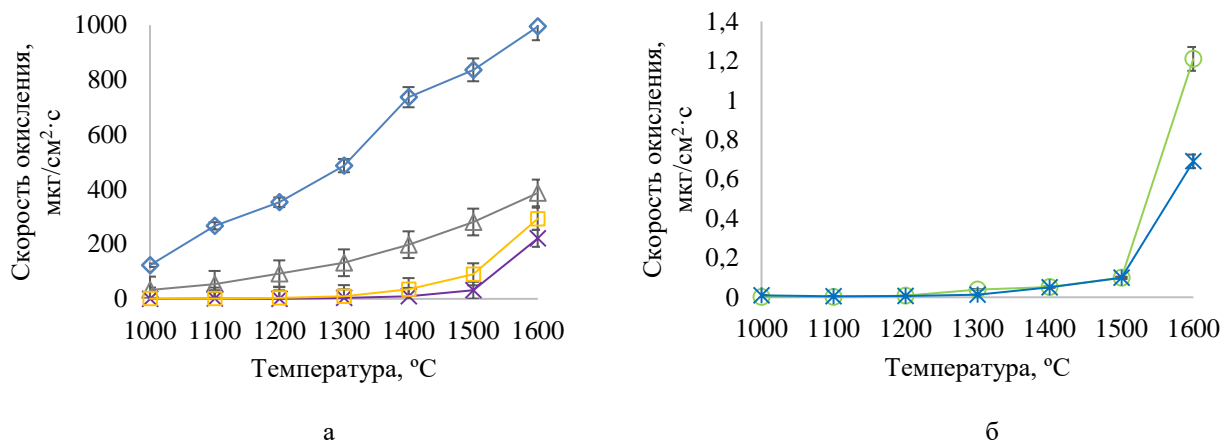


Рис. 6. Влияние температуры на скорость окисления образцов УУКМ с покрытиями и без них: а: \blacklozenge – 4D-L-УУКМ без покрытия, \blacktriangle – объемно-силицированный 4D-L-УУКМ, \blacksquare – 4D-L-УУКМ с парофазным покрытием SiC-Si, \blacktimes – 4D-L-УУКМ со шликерно-обжиговым покрытием SiC-Si; б: \circ – 4D-L-УУКМ с покрытием ZrB₂-SiC-Si, \blacktimes – 4D-L-УУКМ с покрытием HfB₂-SiC-Si

Таблица 7
Значения энергии активаций процесса окисления для УУКМ с различными покрытиями и без них

Материал	Энергия активации, кДж/моль
4D-L-УУКМ без покрытия	69
Объемно-силицированный 4D-L-УУКМ	82
4D-L-УУКМ с парофазным покрытием SiC-Si	191
4D-L-УУКМ со шликерно-обжиговым покрытием SiC-Si	196
4D-L-УУКМ с покрытием ZrB ₂ -SiC-Si	215
4D-L-УУКМ с покрытием HfB ₂ -SiC-Si	220

Результаты испытаний материалов в потоке диссоциированного воздуха на плазматроне, представленные в табл. 8, показали, что убыль массы образца УУКМ с покрытием SiC-Si при одних и тех же условиях испытаний была меньше в 6 раз по сравнению с объемно-силицированным 4D-L-УУКМ и в 36,5 раз по сравнению с высокоплотным углерод-углеродным композитом. При этом материал с покрытием в течение испытаний не претерпел структурных изменений, а основным механизмом его защиты от окисления, как показали результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, является образование на поверхности пленки диоксида кремния, препятствующей проникновению кислорода в глубь материала.

Таблица 8
Результаты испытаний образцов с покрытиями и без них на окислительную стойкость в потоке диссоциированного воздуха

Материал	4D-L-УУКМ	Объемно-силицированный 4D-L-УУКМ		4D-L-УУКМ с покрытием SiC-Si		4D-L-УУКМ с покрытием HfB ₂ -SiC-Si	
		1200	1500	1500	1500	1500	2000
Максимальная температура, °C	1500	1200	1500	1500	1500	1500	2000
Время испытания, с	600	600	1200	600	1200	2700	800
Убыль массы, %	29,2	2,2	16,9	0,8	2,8	+0,03	0,00
Изменение линейных размеров, %	10,8	0,1	0,0	0,0	+0,4	0,00	+0,01

Испытания в потоке диссоциированного воздуха на плазмотроне показали, что при температуре 2000 °С и времени испытания 800 с покрытие сохранило свою целостность и состав, убыли массы образца с нанесенным слоем HfB₂-SiC-Si не наблюдалось, а линейные размеры образцов немного увеличились за счет образования оксидной пленки на поверхности.

Результаты рентгенофазового анализа после испытаний дают основание полагать, что основным механизмом защиты покрытия HfB₂-SiC-Si от окисления в высокотемпературной воздушной атмосфере является образование на его поверхности пленки, состоящей из аморфной составляющей и кристаллических оксидов. При температурах до 1500–1600 °С барьерным слоем от проникновения кислорода является диоксид кремния различных модификаций. При более высоких температурах SiO₂ начинает испаряться, а дальнейшую защиту материала (после 1600 °С) обеспечивают образующиеся диоксид гафния моноклинной модификации и тетрагональный ортосиликат гафния.

Выводы

1. Установлены кинетические закономерности формирования покрытия SiC-Si на УУКМ методом парофазного силицирования. Энергия активации процесса взаимодействия парообразного кремния с углеродным материалом выше, чем при жидкофазном силицировании, и составляет 85 кДж/моль. Показано, что кинетические кривые роста слоя SiC при этом имеют два участка с переходом характера зависимостей из параболического в экспоненциальный.

2. На основании результатов исследования процесса взаимодействия парообразного кремния с углеродным материалом предложены технологические параметры нанесения покрытия SiC-Si на УУКМ парофазным методом. Для получения сплошного бездефектного слоя SiC-Si с содержанием карбидной фазы до 97 об. % и толщиной 2–20 мкм осаждение кремния из паровой фазы на поверхность углеродного материала необходимо проводить при температурах 1700–1850 °С в течение 3–20 мин, для получения слоя толщиной 20–40 мкм – при 1900–1950 °С в течение 3–10 мин. Применение более длительных выдержек нецелесообразно вследствие значительного дефектообразования в покрытии.

3. Установлено, что повышение вязкости шликерной суспензии приводит к увеличению толщины покрытия, возрастанию неравномерности по толщине и дефектности, а также уменьшению микротвердости. Содержание карбида кремния в покрытии повышается с увеличением массового соотношения компонентов дисперсной фазы (Si:C), снижением преобладающего размера частиц и степени трехмерной упорядоченности углеродного наполнителя, увеличением температуры и времени выдержки при силицировании.

4. Показано, что для получения бездефектного покрытия SiC-Si на 4D-L-УУКМ шликерно-обжиговым методом толщиной порядка 50 мкм, микротвердостью до 18 ГПа и максимальным содержанием карбидной фазы 95 об. % необходимо изготовление шликерной суспензии вязкостью ~ 250 мПа·с, которая достигается при концентрации связующего из полианионной целлюлозы 0,9 мас. % и содержании дисперсной фазы в шликере около 30 мас. %. Количество наносимых слоев суспензии при этом должно быть не более 1. Необходимым массовым соотношением компонентов дисперсной фазы является 3/2 (60 мас. % Si + 40 мас. % C), где в качестве наполнителя предпочтителен углерод с неупорядоченной структурой и преобладающим размером частиц менее 10 мкм. Термообработку в электровакуумной печи для синтеза карбида кремния необходимо проводить при 1850 °С с выдержкой не более 15 мин или при более высоких температурах до 1950 °С с выдержкой ≤ 5 мин.

5. Для получения на 4D-L-УУКМ шликерно-обжиговым методом покрытий ZrB₂-SiC-Si и HfB₂-SiC-Si с содержанием в них боридов порядка 45–50 об. % и микротвердостью до 13 ГПа необходимо применение шликерной суспензии вязкостью около 280 мПа·с и

содержанием в ней дисперсной фазы состава 50 мас. % $\text{Me}(\text{Zr}, \text{Hf})\text{B}_2$ + 30 мас. % Si + 20 мас. % C .

6. Выявлено, что для достижения максимальной микротвердости покрытий $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ и $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ до 13 ГПа необходимо предварительное нанесение на поверхность УУКМ промежуточного подслоя SiC-Si толщиной 40–50 мкм.

7. Процесс окисления УУКМ с разработанными покрытиями имеет гораздо меньшую скорость и более высокую энергию активации, чем процесс окисления высокоплотного 4D-L-УУКМ и объемно-силицированного композита. Подложка с покрытием $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ при максимальных температурах 1500 °С за 2700 с и 2000 °С за 800 с не претерпела изменений. Полученные результаты позволяют рекомендовать покрытия SiC-Si , $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ и $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ в качестве защитных от окисления для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов в среде диссоциированного воздуха при высоких температурах.

8. Установлен механизм защиты УУКМ с покрытием $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$, полученным шликерно-обжиговым методом, от окисления в среде диссоциированного воздуха. Методом рентгенофазового анализа поверхности УУКМ с покрытием после испытаний обнаружено, что пассивация процесса окисления материала обусловлена образованием на его поверхности барьерного слоя: диоксида кремния при температурах до 1600 °С, диоксида и ортосиликата гафния при более высоких температурах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Бардин Н.Г., Кошелев Ю.И., Швецов А.А., Кузнецов А.В., Макаров Н.А. SiC-Si -покрытия с добавками тугоплавких боридов ZrB_2 и HfB_2 для защиты углерод-углеродных композиционных материалов от окисления // Новые огнеупоры. 2019. № 5. С. 32-33.

2. Бардин Н.Г., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Кузнецов А.В., Швецов А.А., Макаров Н.А. Покрытие системы $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ на углерод-углеродном композиционном материале // Новые огнеупоры. 2018. № 4. С. 30 – 31.

3. Бардин Н.Г., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Швецов А.А., Макаров Н.А. Формирование SiC -покрытия на УУКМ методом парофазного силицирования // Новые огнеупоры. 2018. № 4. С. 31 – 32.

4. Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Бардин Н.Г., Швецов А.А., Степарева Н.Н., Макаров Н.А. Особенности объемного силицирования многомерно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов // Новые огнеупоры. 2017. № 3. С.37.

5. Makarov N.A., Guseva T.V., Bardin N.G., Rodimov O.I. Silicificated Multidimensional Reinforced Carbon-Carbon Materials for a Wide Range of Applications // Inorganic Materials. 2016. V. 52, № 13. P. 1311-1326.

6. Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Полушин Н.И., Сорокин М.Н. Исследование процесса межфазного взаимодействия различных углеродных материалов с жидким кремнием // III науч.-техн. семинар «Проблемы проектирования, производства и испытания деталей и узлов авиационных двигателей из современных и перспективных композиционных и керамических материалов». – ЦИАМ им. П.И. Баранова Москва. 2017.

7. Швецов А.А., Бардин Н.Г., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И. Исследование стадий механизма образования карбида кремния в процессе силицирования углеродных материалов // Межд. конф. молодых учёных, работающих в области углеродных материалов. – Троицк. 2017. С. 153-154.

8. Кошелев Ю.И., Бубненко И.А., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Сорокин О.Ю., Макаров Н.А. Силицированный графит: физико-химические основы получения и перспективы развития. Часть 2. Влияние структурных особенностей углеродных материалов на степень их взаимодействия с кремнием. // Техника и технология силикатов. 2017. Т. 24, № 3. С. 6-11.

9. Кошелев Ю.И., Бубненко И.А., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Сорокин О.Ю., Макаров Н.А. Силицированный графит: физико-химические основы получения и перспективы развития. Часть 3. Влияние тепловых эффектов и примесных элементов в кремнии и углеродном материале на процесс силицирования // Техника и технология силикатов. 2017. Т. 24, № 3. С. 11-15.

10. Кошелев Ю.И., Бубненко И.А., Бардин Н.Г., Швецов А.А., Макаров Н.А. Влияние изменения структурных параметров пекового кокса при термообработке на процесс взаимодействия с расплавом кремния // Новые огнеупоры. 2016. № 3. С. 20-25.

11. Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Полушин Н.И., Сорокин М.Н. К вопросу о механизме образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов // X Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – Троицк, 2016. С. 94-96.

12. Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Полушин Н.И., Сорокин М.Н. Особенности механизма карбидообразования при взаимодействии кремния с углеродом различной надкристаллитной структуры // II Науч.-техн. Конф. «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». – ФГУП «ВИАМ» Москва. 2016.