

© Жабрев В. А., Сазонова М. В., Ефименко Л. П., Плотникова А. С.

## Кинетика формирования стеклокерамических термостабильных покрытий $ZrB_2$ – $MoSi_2$ на графите

*Институт химии силикатов им.И.В. Гребенищикова РАН,  
Россия, 199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского, 24, корп. 2*

В системе  $ZrB_2$ – $MoSi_2$ – $SiO_2$  получены покрытия на графит, характеризующиеся высокой термостойкостью при температуре 1400 °С в воздушной атмосфере. Показано, что образование стеклообразного герметизирующего слоя происходит за счет окисления компонентов композиции.

Кинетический анализ процессов окисления композиции  $ZrB_2$ – $MoSi_2$  показал, что формирование покрытий является результатом сочетания параллельных и последовательных химических взаимодействий. Выявлены стадии формирования газонепроницаемого слоя, предложены схемы реакций окисления, определены кинетические параметры взаимодействия.

**Введение.** Углеродные материалы являются уникальными конструкционными материалами, прочностные свойства которых возрастают с повышением температуры до 2000 °С. В вакууме и инертных средах они работоспособны при температурах до ~ 3000 °С. Благодаря таким характеристикам они применяются в различных отраслях промышленности – авиакосмической технике, черной и цветной металлургии, атомной энергетике, машиностроении, химической промышленности и др. Однако широкое использование углеродных материалов ограничено необходимостью их защиты от окисления (выгорания) при нагревании в воздушной атмосфере выше 500 °С.

Одним из перспективных способов получения термостойких защитных покрытий является формирование на их поверхности стекловид-

ной пленки. Такая пленка предотвращает доступ кислорода в глубь материала и повышает эксплуатационные характеристики изделий. Стеклофазу в покрытие можно вводить в виде компонента исходной порошковой смеси [1–3] или получать в процессе термообработки на воздухе бескислородных композиций [4–16]. В качестве окисляемых реагентов чаще всего используются соединения, при окислении которых образуются оксиды стеклообразователи ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ) [17]. Одними из таких соединений являются дисилицид молибдена и диборид циркония.

Дисилицид молибдена обладает хорошей устойчивостью при температурах 1000–1700 °С благодаря образованию защитного слоя на основе диоксида кремния. Введение  $\text{MoSi}_2$  в углерод-углеродные композиции оказывает ингибирующее действие на процесс окисления материалов [9]. В работе [18] путем добавления кремнезема к дисилициду молибдена получены нагревательные элементы, обладающие низкой деформацией при нагревании и не склонные к коротким замыканиям благодаря сплошному стеклообразному слою.

Диборид циркония обладает высокой коррозионной стойкостью, в результате его окисления образуется диоксид циркония – химически устойчивое тугоплавкое соединение. Введение  $\text{ZrB}_2$  в покрытие позволяет повысить устойчивость углеродных материалов к окислению при температурах до 1500 °С [10, 18, 19].

Кинетика реакций формирования защитного слоя в литературе обычно не рассматривается или носит оценочный, несистематический характер.

В данной работе в качестве базовой системы исследования выбрана композиция на основе бескислородных тугоплавких соединений  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{ZrB}_2$ . Проведен кинетический анализ процессов формирования стеклообразующего слоя при окислении исходных компонентов системы в воздушной атмосфере при температуре 1400 °С и определены кинетически-значимые стадии гетерогенной реакции.

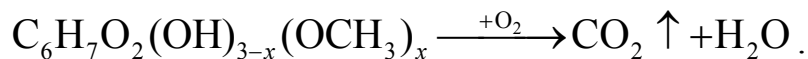
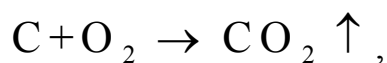
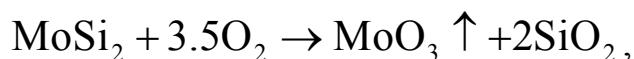
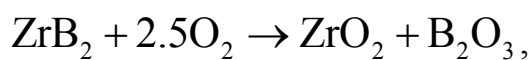
**Экспериментальная часть.** Синтез покрытий проведен по шликерно-обжиговой технологии на графите марки ГМЗ. Используются тонкодисперсные порошки  $ZrB_2$  и  $MoSi_2$  марки «ч» с максимальным размером частиц 30 и 42 мкм. Для синтеза покрытий использованы составы системы  $(100 - x)ZrB_2 - xMoSi_2$ , где  $x = 5, 10, 20, 30, 40, 50$  мол. %. В качестве пленкообразующих веществ использованы контрастные по своей физико-химической природе связующие: 1 мас. % водный раствор метилцеллюлозы и золь кремниевой кислоты с размером частиц основной фракции 20 нм.

Шликер наносили на образцы графита размером  $1.8 \times 1.5 \times 0.5 \text{ см}^3$  мягкой кистью, не менее пяти слоев. Каждый слой высушивали в течение 5–10 мин при температуре 80–100 °С. Образцы помещали на корундовую подставку с подсыпкой из плавленого диоксида циркония. Синтез проведен в электрической печи в статической атмосфере воздуха при 1400 °С. Скорость нагревания до температуры синтеза составляла ~500 °С/мин. Толщина сформированного покрытия составляла 250–500 мкм. Испытания на термостабильность проведены в пределах 1.5–25 ч.

Структура покрытий исследована методами рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии (микроскоп марки TESLA BS 301), электронно-зондового микроанализа (установка Камебакс).

**Результаты эксперимента.** Жаростойкими, или термостабильными, называют материалы, способные сохранять или незначительно изменять свои эксплуатационные характеристики при высоких температурах, в частности – противостоять окислению на воздухе.

Анализ кинетики окисления материалов проведен по изменению массы  $\Delta m$  (мг/см<sup>2</sup>) за определенный интервал времени термообработки, т. е.  $\Delta m = f(t)$ . Изменение массы обусловлено образованием нелетучих ( $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ) и летучих оксидов ( $B_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $CO_2$ ) в результате высокотемпературного окисления исходных компонентов, графита и пленкообразующих веществ:



Изменение массы исследуемых образцов представлено в табл. 1.

Покрытия  $\text{ZrB}_2\text{--MoSi}_2$ , полученные с использованием метилцеллюлозы, после термообработки в течение 1.5 ч имеют слабоостеклованную, пористую поверхность. Через поры и трещины в покрытии кислород воздуха проникает к графиту и окисляет его. Такие покрытия не обладают достаточным защитным действием (рис. 1, *a*). Потеря массы может быть связана с образованием большого количества  $\text{CO}_2$  при окислении органического вещества, а также с недостаточным количеством оксида кремния для образования герметизирующей стекломатрицы на поверхности покрытия, что приводит к интенсивному выгоранию графита.

Введение в композицию  $\text{ZrB}_2\text{--MoSi}_2$  золя кремниевой кислоты позволяет повысить термостабильность покрытий. Благодаря высокой реакционной способности нанодисперсные частицы  $\text{SiO}_2$  ускоряют процесс растекания оксидного расплава и формирования газонепроницаемой оксидной пленки. Защитный герметизирующий слой образуется в первые минуты термообработки.

Устойчивость образцов всех составов была удовлетворительной (рис. 1, *b*). Однако на покрытиях, содержащих 5–10 мол. %  $\text{MoSi}_2$ , трещины образовывались иногда уже через 15 мин от начала термообработки.

Жаростойкость покрытий возрастает с увеличением содержания дисилицида молибдена в составе композиции. Покрытия с содержанием 20, 30, 40 мол. % дисилицида молибдена после 25 ч термообработки были ровными, плотными, без дефектов и имели прочное сцепление с графитом. С

увеличением времени термообработки до 65 ч стекловидный блеск исчезает, покрытия становятся матовыми, шероховатыми. Несмотря на это защитные свойства сохраняются.

Однако повышение содержания дисилицида молибдена до 50 % приводит к понижению термостойкости образцов: через 22 ч нагревания при 1400 °С на поверхности материала наблюдалось пузырение, образовывались наросты, что приводило к появлению пористости покрытия и выгоранию графита.

Контрольный образец графита без покрытия при 1400 °С интенсивно окисляется и за 10 мин термообработки теряет свыше 30 % своей массы, т.е. выгорает слой около 1 мм графита.

Стойкость материалов с покрытиями к термоциклическим нагрузкам исследована по режиму 20 °С → 1400 °С → 20 °С с 30-минутной выдержкой при 1400 °С. Установлено, что покрытия обладают высокой термостойкостью – они выдержали 10 циклов без появления трещин, отколов или других поверхностных дефектов.

На основании суммарной реакции окисления проведена оценка толщины окисленного слоя покрытия  $(100 - x)\text{ZrB}_2 - x\text{MoSi}_2 - \text{SiO}_2$ . Изменение толщины окисленного слоя в процессе термообработки показано на рис. 2. Для оптимальных составов со значениями  $x = 20, 30, 40$  мол. % расчетная толщина окисленного слоя после 2 ч термообработки составляет ~20 мкм и в дальнейшем изменяется незначительно, что говорит о газонепроницаемости защитного слоя.

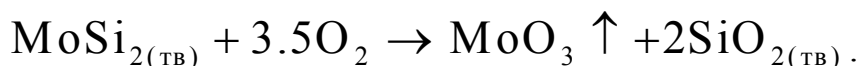
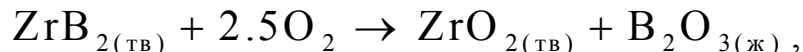
Результаты РФА для покрытий  $\text{ZrB}_2 - \text{MoSi}_2 - \text{SiO}_2$ , представленные в табл. 2, показали, что состав покрытий изменяется в процессе высокотемпературной эксплуатации. В поверхностном слое после 0.1 ч отжига присутствуют как исходные компоненты, так и продукты окисления:  $\text{ZrO}_2$  моноклинной модификации,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\alpha$ -кристобалит. После 1 ч термообработки исчезают дифракционные пики исходных веществ  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{MoSi}_2$ , появляется  $\text{ZrO}_2$  тетрагональной модификации. Наличие дифракционных

пиков  $\text{H}_3\text{BO}_3$  объясняется взаимодействием борного ангидрида  $\text{B}_2\text{O}_3$  с парами воды, присутствующими в воздушной атмосфере.

Электронно-зондовый микроанализ показал, что покрытия имеют сложную гетерогенную структуру – в боросиликатной стекломатрице распределены микро-, ультра- и нанодисперсные частицы оксидов с максимальным размером 5 мкм. Основная кристаллическая составляющая окисленного слоя –  $\text{ZrO}_2$ . Образующаяся стеклофаза неоднородна по составу и представляет собой легированное высококремнеземное стекло, содержащее оксиды (мас. %): 0–7 циркония, 0–6 молибдена и 10–20 бора.

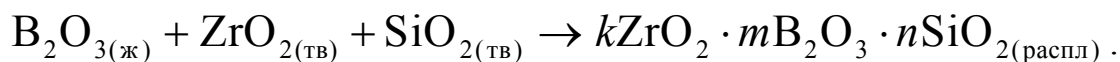
**Обсуждение результатов.** Исходя из полученных данных по составу поверхности покрытий  $\text{ZrB}_2\text{–MoSi}_2$  и кинетического анализа процессов окисления, можно предположить, что при высокотемпературном окислении протекают следующие процессы.

- Окисление исходных компонентов кислородом воздуха по реакциям



При этом возможно частичное улетучивание оксидов бора и молибдена.

- Последовательное растворение диоксида циркония и кремнезема в жидком борном ангидриде с образованием единой анионной матрицы расплава



- Кристаллизация расплава с выделением фазы циркона  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\alpha$ -кристобалита.

В качестве кинетической характеристики процесса использовано понятие степени превращения вещества

$$\delta(t) = \Delta m(t) / \Delta m_{\text{max}}, \quad (1)$$

где  $\Delta m(t)$  – увеличение массы материала за счет окисления в момент времени  $t$ ;  $\Delta m_{\max}$  – максимальное увеличение массы материала при формировании оксидного газонепроницаемого слоя.

На рис. 3, 4 представлены характерные кинетические кривые изменения массы материалов с покрытием  $ZrB_2$ – $MoSi_2$ – $SiO_2$  в координатах  $\alpha = f(t)$  и  $\alpha = f(t^{1/2})$ .

Рис. 3 показывает, что зависимость степени превращения от времени для всех составов имеет одинаковый характер. Через 2–2.5 ч термообработки степень превращения практически остается неизменной.

В параболических координатах можно выделить два независимых кинетических участка (рис. 4).

В первый момент времени происходит окисление исходных компонентов покрытия  $ZrB_2$ ,  $MoSi_2$  в условиях интенсивного подвода кислорода. Стеклорасплав образуется локально вокруг частиц исходных компонентов. Система характеризуется большим вкладом поверхностной энергии. Стадия интенсивного окисления завершается за 5–15 мин термообработки. При дальнейшей термообработке происходит уменьшение скорости окисления вследствие растекания оксидного расплава и закрывания поверхностного слоя. Данная стадия процесса характеризуется параболической зависимостью кинетических кривых окисления и завершается через ~2 ч термообработки (рис. 4, участок I).

В дальнейшем реакция окисления резко замедляется и лимитируется скоростью диффузионного массопереноса кислорода через слой стеклорасплава, образовавшего сплошную газонепроницаемую пленку, к внутреннему неокисленному слою (рис. 4, участок II).

В табл. 3 представлены кинетические параметры реакции окисления, позволяющие описать I стадию процесса в рамках модели

$$\bar{b}(t) = \bar{b}_0 + k \cdot t^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\alpha(t)$  – степень превращения в момент времени  $t$ ;  $\alpha_0$  – степень превращения в начальный период образования газонепроницаемого слоя;  $k$  – константа скорости реакции, характеризующая I стадию процесса.

Видно, что I стадия процесса хорошо описывается параболической зависимостью с параметром реакции  $k = 0.40–0.54$ . В литературе данных по кинетике растекания оксидного расплава очень мало, и они весьма противоречивы [20]. Смачивающая способность расплава является сложной физико-химической характеристикой, в определяющей степени зависящей от чистоты поверхности подложки. Процессы образования единой боросиликатной стекловидной матрицы являются основополагающими при формировании покрытия.

В рамках общего подхода уравнение Аврами–Ерофеева дает возможность описать как закономерности появления зародышей новой фазы, так и кинетику роста зародышей в условиях перекрывания и поглощения потенциальных центров зародышеобразования

$$\bar{b} = 1 - \exp(-k \cdot t^n), \quad (3)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $n$  – степенной параметр, зависящий как от геометрии роста зародышей (одномерный, двумерный, трехмерный рост), так и механизма роста зародышей (химически-контролируемый или диффузионно-контролируемый процесс) [21].

На рис. 5 кинетические кривые формирования оксидного слоя представлены в координатах Аврами–Ерофеева. Прямолинейный участок, отвечающий уравнению Аврами–Ерофеева, наблюдается для времен, характеризующих интервал образования единой боросиликатной матрицы; отклонения от этой зависимости подтверждают предположения о роли окисления компонентов покрытий в начальный (до 15 мин) и заключительный (после 2.5 ч) этапы формирования. Порядок реакции для исследованных составов находится в интервале  $n = 0.3–0.7$ , что может отвечать диффузионному и химическому механизму процесса. Процесс формирования стеклообразного слоя лимитируется скоростью появления зародышей оксидной



фазы, вероятность образования которых резко падает со временем. Уменьшение пористости слоя приводит к резкому замедлению подвода кислорода к реакционной границе. После формирования газонепроницаемого слоя скорость появления зародышей новой фазы лимитируется скоростью диффузии кислорода через пленку оксидного расплава.

Для того чтобы показать роль двумерного и трехмерного зародышеобразования на стадии формирования покрытия, кинетический анализ проведен в логарифмических координатах  $\ln(1 - \alpha) = f(t)$ .

Ранее предполагали возможность параллельных и последовательных реакций в ходе окисления. Видно, что механизм реакции меняется во времени. Кинетические кривые, представленные на рис. 6 могут быть аппроксимированы степенным рядом третьего порядка:

$$-\ln(1-\alpha) = k_0 + k_1 \cdot t + k_2 \cdot t^2 + k_3 \cdot t^3, \quad (4)$$

который имеет вид сигмоидной кривой.

Видно, что в исследованном временном интервале кинетические кривые формирования герметизирующего оксидного слоя хорошо описываются полиномом третьего порядка. По аналогии с уравнением Авраами–Ерофеева выражение для степени превращения реакции имеет вид:

$$\alpha(t) \approx 1 - \exp(-k_0) \cdot \exp(-k_1 t) \cdot \exp(-k_2 t^2) \cdot \exp(-k_3 t^3). \quad (5)$$

В табл. 4 представлены кинетические коэффициенты, описывающие многостадийную реакцию синтеза покрытий в рамках модели (5). В процессе прохождения реакции окисления вклад каждого члена уравнения (5) меняется. На первых стадиях процесса кинетика описывается членами низкого порядка  $k_0$ ,  $k_1$ , с увеличением времени более существенным становится вклад членов высокого порядка  $k_2$ ,  $k_3$ . Константа второго порядка  $k_2$  имеет отрицательные значения и определяет затухающий характер скорости зародышеобразования.

Процесс синтеза оксидного герметизирующего слоя представляет собой совокупность последовательных и параллельных реакций в сложной

гетерогенной системе. Кинетические константы модели (5) имеют следующий физический смысл:  $k_0$  – константа, характеризующая кинетику окисления в первый момент реакции в условиях интенсивного подвода кислорода к реакционной границе;  $k_1$  – константа, описывающая скорость роста двумерных зародышей (вклад данной составляющей наиболее существен на I стадии процесса при растекании оксидного расплава и уменьшения пористости материала);  $k_2$  – константа зародышеобразования, характеризующая затухающую скорость появления зародышей новой фазы вследствие снижения скорости подвода кислорода к реакционной границе;  $k_3$  – константа, описывающая кинетику роста трехмерных зародышей (вклад данной составляющей наиболее существен на II стадии процесса, контролируемой скоростью диффузии через слой оксидного расплава).

**Заключение.** Исследована кинетика формирования газонепроницаемого стеклообразующего слоя при окислении компонентов системы  $ZrB_2$ – $MoSi_2$  при 1400 °С в воздушной атмосфере. Показано, что введение в систему  $ZrB_2$ – $MoSi_2$  нанодисперсных частиц  $SiO_2$  позволяет синтезировать покрытия и материалы, отличающиеся высокой термостабильностью в процессе длительной эксплуатации.

Посредством исследования кинетики химических процессов установлено, что формирование покрытий является результатом сочетания параллельных и последовательных гетерогенных взаимодействий с резким замедлением скорости подвода кислорода:

- интенсивное окисление исходных компонентов покрытия  $ZrB_2$ ,  $MoSi_2$ ;
- уменьшение скорости окисления вследствие растекания оксидного расплава;
- резкое снижение скорости реакции в результате образования сплошного слоя стеклорасплава.

Показана возможность описания кинетики многостадийной гетерогенной реакции в рамках единого подхода на основе классической модели зародышеобразования Авраами–Ерофеева путем выделения параметров первого-третьего порядка.

### Список литературы

1. *Meili Guo, Kui Shen, Yudong Zheng.* Multilayered coatings for carbon-carbon composites from oxidation // *Carbon.* 1995. V. 33. N 4. P. 449–453.
2. *LoBiondo N. E., Jones L. E., Clare A. G.* Halogenated glass system for the protection of structural carbon-carbon composites // *Carbon.* 1995. V. 33. N 4. P. 499–508.
3. *Сазонова М. В., Баньковская И. Б., Горбатова Г. Н., Филипович В. Н.* Жаростойкие защитные покрытия для углеродных материалов // *Неорган. матер.* 1995. Т. 31. № 8. С. 1072–1075.
4. *Родионова В. В., Кравецкий Г. А., Шестакова Н. М.* и др. Способ получения защитных покрытий на материалах и изделиях с углеродсодержащей основой. Роспатент № 92012719/03. Дата подачи заявки 1992.12.18. Дата публикации 1997.06.27.
5. *Солнцев С. С., Исаева Н. В., Ермакова Е. В.* Высокотемпературное покрытие. Роспатент № 2000130626/03. Дата подачи заявки 2000.12.07. Дата публикации 2002.09.20.
6. *Cairo C. A. A., Graca M. L. A., Silva C. R. M., Bressiani J. C.* Functionally gradient ceramic coatings for carbon-carbon antioxidation protection // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. V. 21. P. 325–329.
7. *Snell Lloyd, Nelson Avery, Molian Pal.* A novel laser technique for carbon-carbon composite // *Carbon.* 2001. V. 39. P. 991–999.

8. *Oh-Sang Kwon, Seong-Hyeon Hong, Hwan Kim.* The improvement in oxidation resistance of carbon by a graded SiC/SiO<sub>2</sub> coating // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 3119–3124.
9. *Soo-Jin Park, Min-Kang Seo.* The effect of MoSi<sub>2</sub> on the oxidation behavior of carbon/carbon composites // Carbon. 2001. V. 39. P. 1229–1235.
10. *McKee D. W.* Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites // Carbon. 1987. V. 25. N 4. P. 551–557.
11. *Zhuangjum Fan, Yongzhong Song, Jiangang Li, Lang Liu.* Oxidation behavior of fine-grained SiC–B<sub>4</sub>C/C composites up to 1400 °C // Carbon. 2003. V. 41. P. 429–436.
12. *Zhang W. G., Cheng H. M., Sano H. et al.* The effects of nanoparticulate SiC upon the oxidation behavior of C–SiC–B<sub>4</sub>C composites // Carbon. 1998. V. 36. P. 1591–1595.
13. *Jeffrey W. Fergus, Wayne L. Worrell.* Silicon-carbide/boron-containing coatings for the oxidation protection of graphite // Carbon. 1995. V. 33. P. 534–543.
14. *Баньковская И. Б., Горбатова Г. Н., Сазонова М. В., Филипович В. Н.* Керамические покрытия для углеродных материалов // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 11. С. 1907–1910.
15. *Горбатова Г. Н., Баньковская И. Б., Юрицын Н.С., Малыгина И. С.* Изучение жаростойкости и фазового состава композиции ZrB<sub>2</sub>–Si // ЖПХ. 2001. Т. 74. № 7. С. 1048–1050.
16. *Баньковская И. Б., Горбатова Г. Н., Сёмов М. П.* Взаимодействие борида циркония с оксидом кремния разной дисперсности на воздухе // Неорган. матер. 2003. Т. 39. № 5. С. 566–568.
17. *Удалов Ю. П., Германский А. М., Жабрев В. А. и др.* Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения. СПб.: СПбГТУ (ТИ), 2001. 428 с.

18. *Shindo Yuichiro, Takemoto Koichi, Takamura Hiroshi*. Heating element containing  $\text{MoSi}_2$  as main constituent. Patent № JP2004214075. Publication date 2004-07-29.
19. *Mark M. Opeka, Inna G. Talmy, Eric J. Wuchina et al.* Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. P. 2405–2414.
20. *Быховский А. И.* Растекание. Киев: Наукова. думка, 1983. 192 с.
21. *Браун М., Доллимор Д., Галвей А.* Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.

Т а б л и ц а 1

**Изменение массы графита с покрытиями в зависимости от состава и времени термообработки в воздушной атмосфере при 1400 °С**

x, мол. %	Время, ч									
	0.25	0.75	1	1.5	2	2.5	5	10	14	25
Система $(100 - x)\text{ZrB}_2 - x\text{MoSi}_2$ (пленкообразующее вещество – 1 мас.% водный раствор метилцеллюлозы)										
	Изменение массы образцов (мг/см <sup>2</sup> )									
5	-0.09	-0.23	-0.43	-0.62	-	-	-	-	-	-
10	-0.11	-0.36			-	-	-	-	-	-
20	-0.61	-0.71	-0.80	-1.04	-	-	-	-	-	-
30	-0.03	-0.16	-0.33	-0.56	-	-	-	-	-	-
40	-0.42	-0.51	-0.63	-0.93	-	-	-	-	-	-
50	-0.05	-0.20	-0.44	-0.70	-	-	-	-	-	-
Система $(100 - x)\text{ZrB}_2 - x\text{MoSi}_2 - \text{SiO}_2$ (пленкообразующее вещество – золь кремниевой кислоты)										
5	6.32	9.80	11.26	13.51	13.89	16.94	17.06	17.17	17.21	17.25
10	5.51	8.02	8.61	9.62	10.70	11.58	12.01	12.23	12.67	12.70
20	5.22	7.12	7.69	8.41	9.72	9.46	9.50	9.57	9.60	9.63
30	4.99	6.55	7.30	7.35	9.50	9.56	9.52	9.56	9.55	9.55
40	4.61	5.81	6.54	7.24	8.32	8.94	9.03	9.07	9.06	9.08
50	3.97	5.34	6.75	6.86	7.63	8.38	8.40	8.40	8.42	8.40

Т а б л и ц а 2

**Фазовый состав покрытий  $(100 - x)\text{ZrB}_2-x\text{MoSi}_2-\text{SiO}_2$  в зависимости от времени термообработки на воздухе при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$**

$x$ , мол. %	$t$ , ч	Фазы				
		$\text{ZrB}_2$	$\text{MoSi}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{ZrSiO}_4$	Следы
5	0.1	-	-	+	-	$\text{H}_3\text{BO}_3$
	1.0	-	-	+	-	-
10	0.1	-	-	+	-	$\text{H}_3\text{BO}_3$
	1.0	-	-	+	-	-
20	0.1	-	-	+	-	-
	1.5	-	-	+	+	-
30	0.1	-	+	+	-	-
	1.0	-	+	+	+	-
	45	-	Следы	+	+	$\alpha\text{-SiO}_2$
40	0.1	-	+	+	-	-
	1.0	-	-	+	+	-
	65	-	-	+	+	-
50	0.1	-	+	+	-	-
	1.0	-	Следы	+	+	$\alpha\text{-SiO}_2$

Т а б л и ц а 3

**Кинетические параметры реакции окисления в рамках модели (2) для покрытий состава  $(100 - x)\text{ZrB}_2-x\text{MoSi}_2-\text{SiO}_2$**

$x$ , мол. %	$\alpha_0$	$k$
5	$0.11 \pm 0.04$	$0.54 \pm 0.04$
10	$0.24 \pm 0.02$	$0.43 \pm 0.02$
20	$0.36 \pm 0.05$	$0.40 \pm 0.05$
30	$0.27 \pm 0.08$	$0.47 \pm 0.07$
40	$0.26 \pm 0.03$	$0.45 \pm 0.02$
50	$0.24 \pm 0.07$	$0.49 \pm 0.07$



Т а б л и ц а 4

**Кинетические коэффициенты, описывающие реакцию синтеза покрытий состава  $(100 - x)\text{ZrB}_2-x\text{MoSi}_2-\text{SiO}_2$  в рамках модели (5)**

$x$ , мол. %	$k_0$	$k_1$	$k_2$	$k_3$
5	$-0.2 \pm 0.4$	$1.6 \pm 0.4$	$-0.16 \pm 0.07$	$0.006 \pm 0.003$
10	$0.1 \pm 0.1$	$1.25 \pm 0.09$	$-0.18 \pm 0.02$	$0.009 \pm 0.001$
20	$0.13 \pm 0.22$	$1.7 \pm 0.2$	$-0.19 \pm 0.04$	$0.007 \pm 0.002$
40	$0.02 \pm 0.27$	$1.6 \pm 0.3$	$-0.14 \pm 0.05$	$0.005 \pm 0.002$
50	$-0.14 \pm 0.37$	$2.0 \pm 0.3$	$-0.20 \pm 0.06$	$0.007 \pm 0.003$

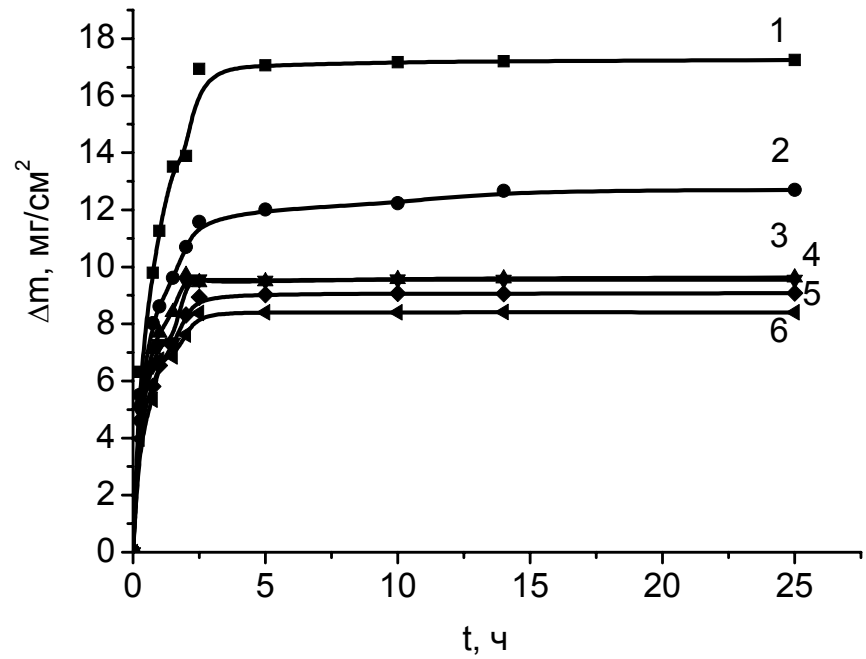
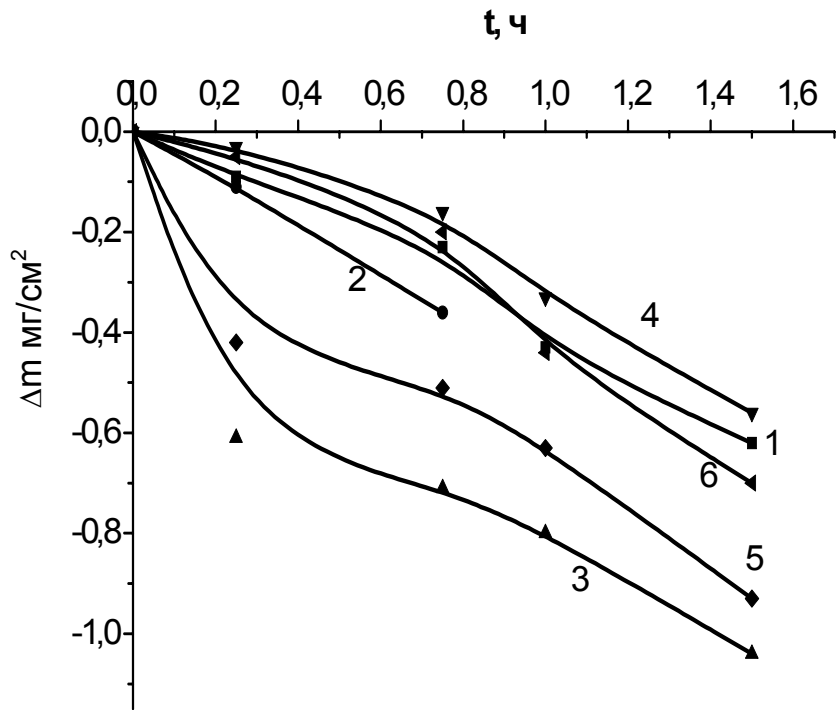


Рис. 1. Изменение массы материалов графита с покрытиями составов

$a - (100 - x)\text{ZrB}_2 - x\text{MoSi}_2$ ,  $b - (100 - x)\text{ZrB}_2 - x\text{MoSi}_2 - \text{SiO}_2$  в процессе термообработки при 1400 °С.

Значение  $x$  (мол. %): 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6).

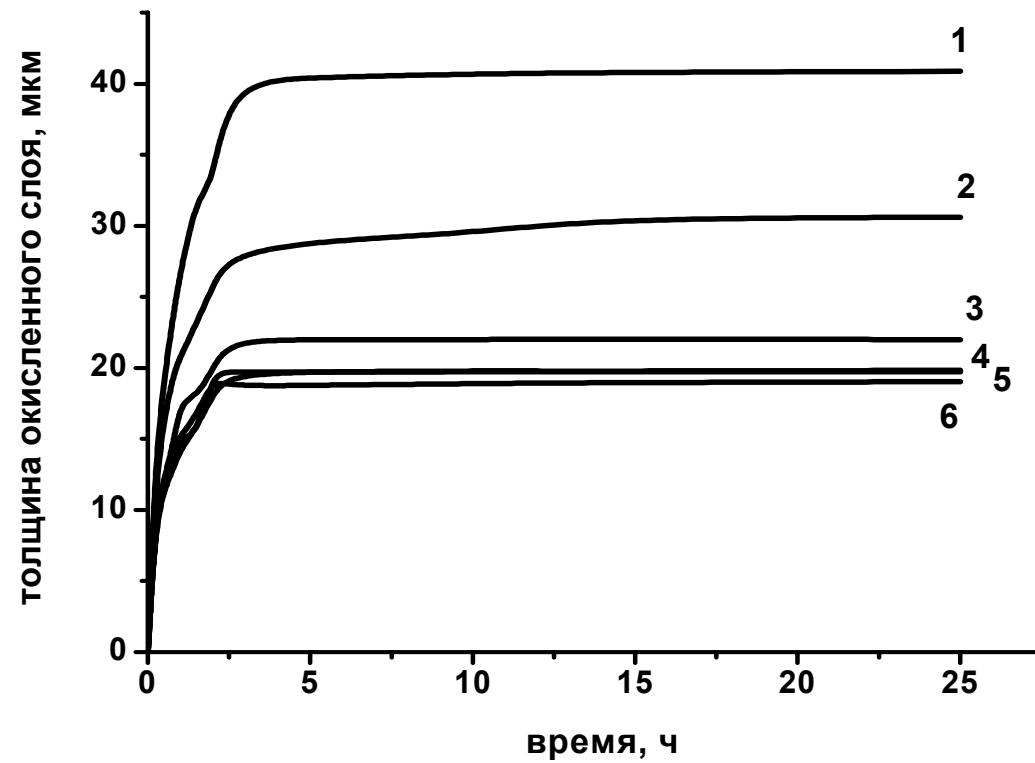


Рис. 2. Изменение толщины окисленного слоя покрытия состава  $(100 - x)\text{ZrB}_2 - x\text{MoSi}_2 - \text{SiO}_2$  во время термообработки на воздухе при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Значение  $x$  (мол. %): 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6).

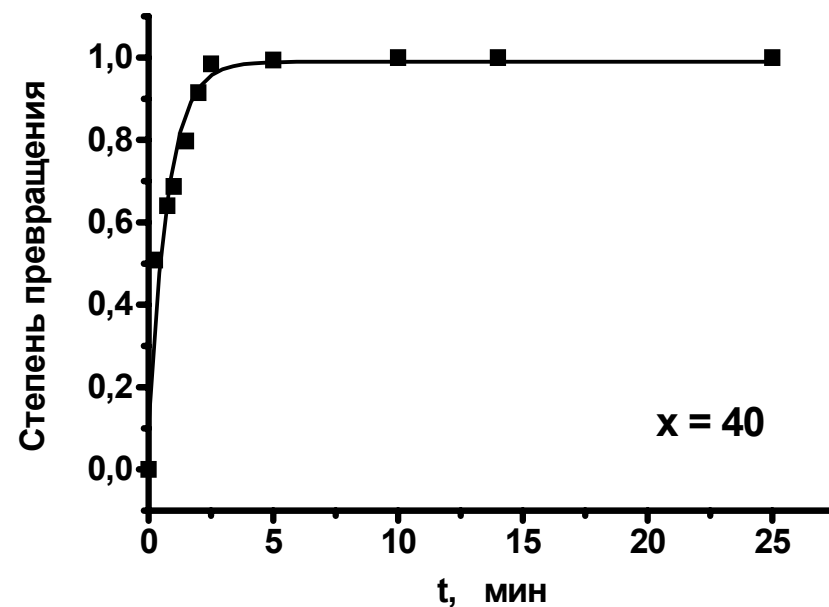
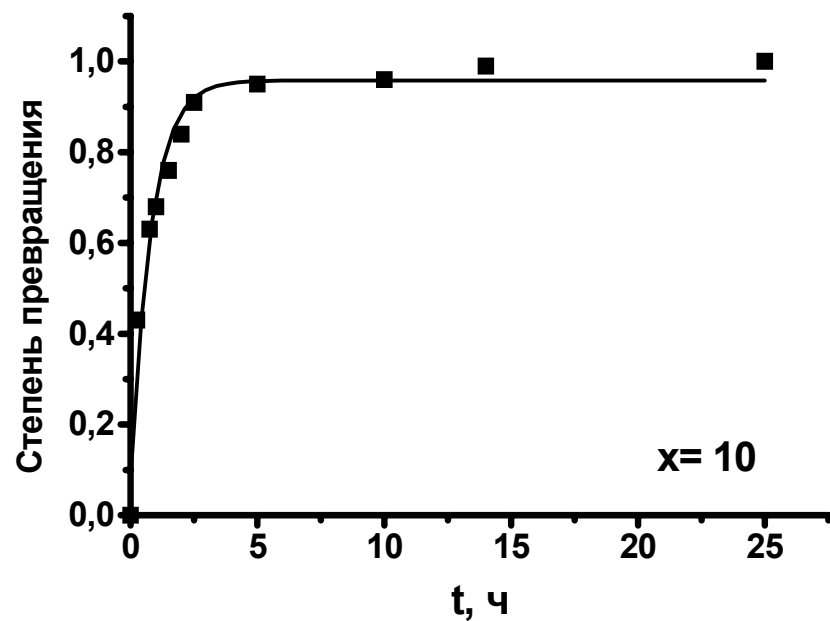


Рис. 3. Степень превращения вещества в реакции синтеза покрытий системы  $(100 - x)\text{ZrB}_2 - x\text{MoSi}_2 - \text{SiO}_2$  в зависимости от времени для составов  $x = 10$  (а), 40 (б).

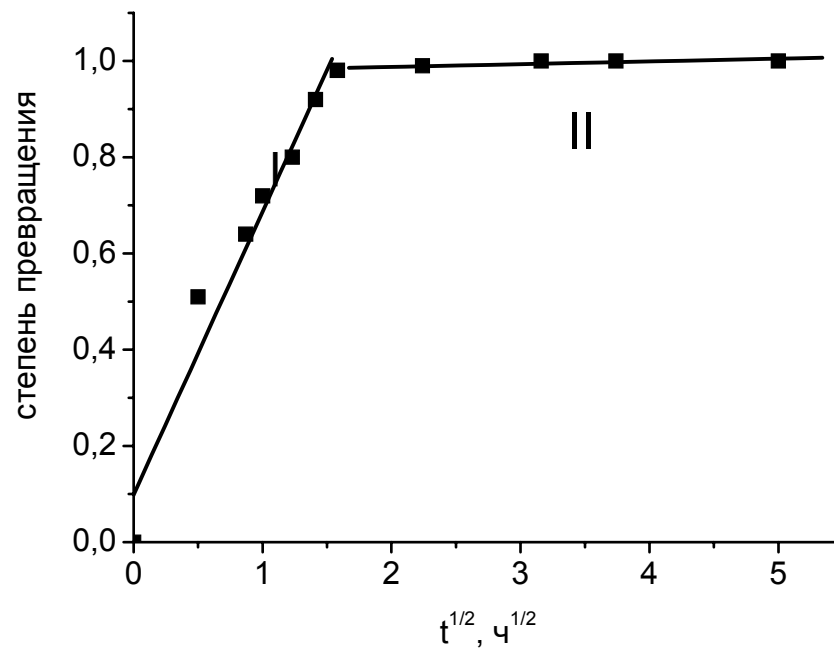
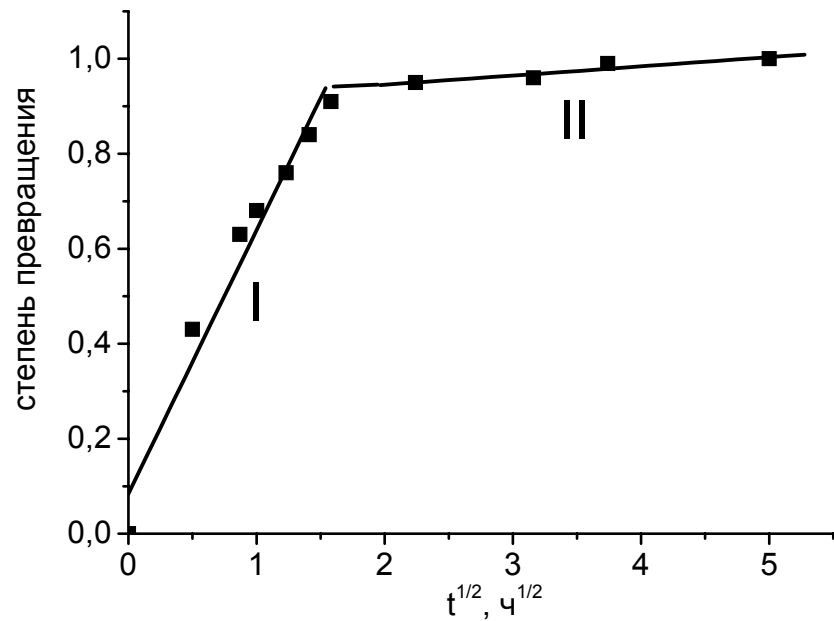


Рис. 4. Степень превращения вещества в реакции синтеза покрытий системы  $(100 - x)\text{ZrB}_2 - x\text{MoSi}_2 - \text{SiO}_2$  в параболических координатах для составов с  $x = 10$  (а), 40 (б).

I, II – стадии процесса образования газонепроницаемого оксидного слоя.

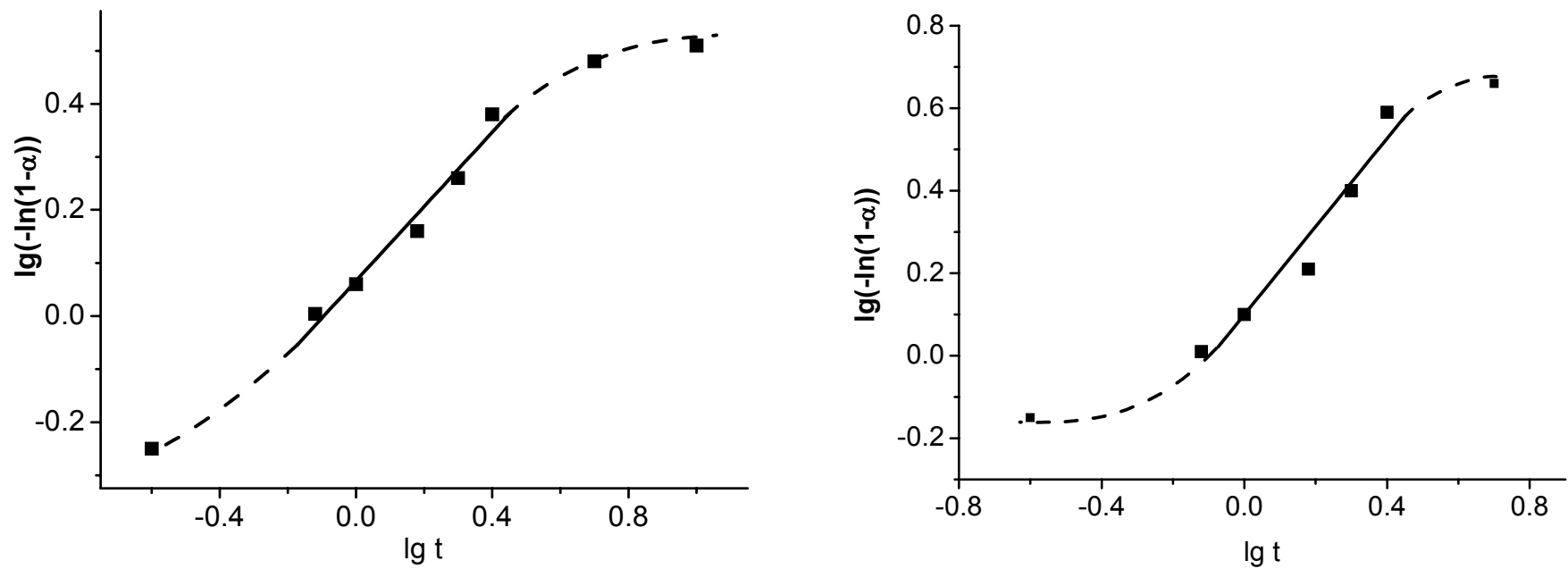


Рис. 5. Характерные кинетические кривые, описывающие рост и перекрытие зародышей (капель расплава), в координатах Аврами–Ерофеева для составов с  $x = 10$  (а), 40 (б).

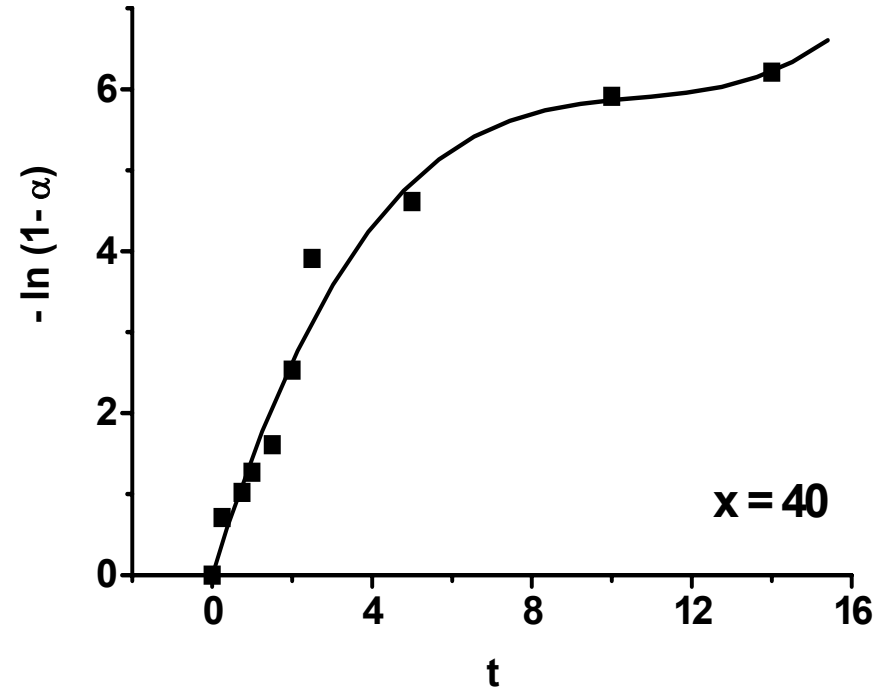
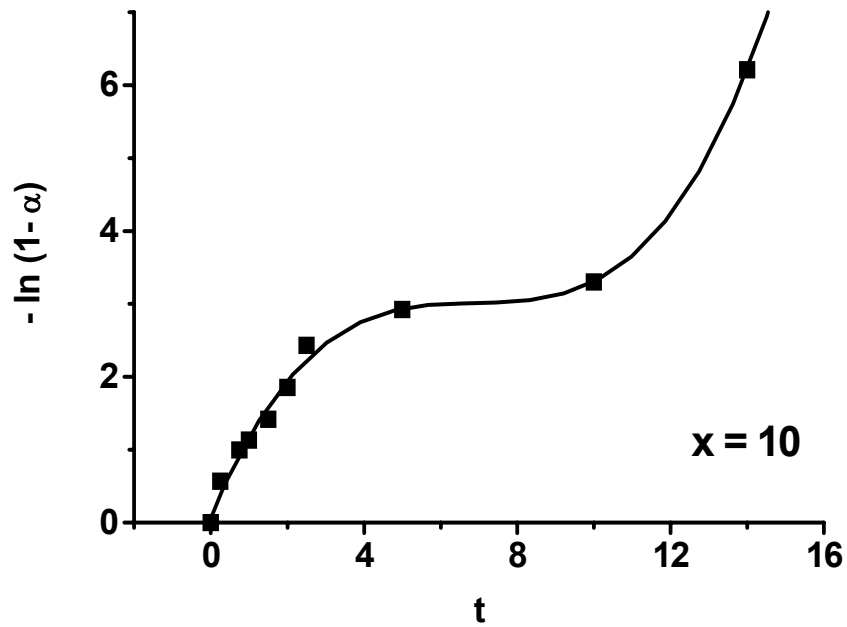


Рис. 6. Описание процесса образования стеклообразного герметизирующего слоя в координатах  $\ln(1 - \alpha) = f(t)$  для составов с  $x = 10$  (а), 40 (б).