

УДК 544.43

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-385-401

Д.С. Надольский^{1,2}, А.Г. Докучаев², Н.А. Медведева¹¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия² Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов, Пермь, Россия

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ ДИФфуЗИОННЫМ МЕТОДОМ В КРЕМНИЕВОЙ ЗАСЫПКЕ НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Диффузионный метод с помощью порошковой засыпки, применяемой для нанесения покрытий, описывается, как правило, с точки зрения твердофазной диффузии, приводящей к насыщению приповерхностного слоя обрабатываемой заготовки определенным элементом. На углерод-углеродных композиционных материалах данный метод позволяет осаждать покрытие из карбида кремния, повышающее стойкость материала к действию высокотемпературных окислительных сред. Анализ кинетических особенностей процесса формирования карбида кремния на углеродном материале указал на отличие данного метода от классического диффузионного насыщения. Оказалось, необходимо учитывать дополнительные процессы газообразования, происходящие в порошковой засыпке. Предложен механизм, согласно которому возможен перенос кремния через газообразный реагент SiO, генерируемый в засыпке с помощью оксидных добавок, подобных оксиду алюминия, ранее считавшихся инертными.

Ключевые слова: ультравысокотемпературное керамическое покрытие; углерод-углеродный композиционный материал; карбид кремния; диффузионное насыщение

D.S. Nadolskiy^{1,2}, A.G. Dokuchaev², N.A. Medvedeva¹¹ Perm State University, Perm, Russia² Ural Research Institute of Composite Materials, Perm, Russia

MECHANISM OF FORMATION OF SILICON CARBIDE COATING THROUGH THE PACK CEMENTATION PROCESS ON CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS

The pack cementation process, used for obtaining coatings, is described, as a rule, in terms of solid-phase diffusion, which leads to saturation of the near-surface layer of the workpiece with a certain element. This method allows the deposition of a silicon carbide coating on carbon-carbon composite materials, that increases its resistance to the action of high-temperature oxidizing environments. An analysis of the kinetic features of the formation of silicon carbide on a carbon material indicated the difference between this method and the classical diffusion saturation. It turned out that it is necessary to consider additional processes of gas formation that occurs in the powder filling. A mechanism has been proposed, according to which it is possible to transfer silicon through the gaseous reagent SiO, generated in the backfill with the help of oxide additives, like aluminum oxide, which were previously considered inert.

Keywords: ultra-high-temperature ceramic coating; carbon-carbon composite material; silicon carbide; pack cementation

Уже практически полвека углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) используются в авиакосмической промышленности в качестве конструкционных материалов благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как прочность и относительно низкая плотность [1, 2]. Область их применения также включает высокопроизводительные тормозные системы (например, тормозные диски самолетов), нагревательные элементы, сопла турбореактивных двигателей [3, 4]. Несмотря на то, что данные композиты сохраняют свои механические характеристики при повышенных температурах, вплоть до 2800 °С [5], окисление УУКМ начинается уже с 500 °С, что вызывает необходимость их защиты от окислительной атмосферы при повышенных температурах [6–8]. Было разработано и применено достаточно большое количество методов повышения окислительной стойкости УУКМ, большая часть которых рассмотрена в обзорной статье [9]. Одним из методов является диффузионный с использованием кремниевой засыпки (packcementation–PC), при котором на поверхности углеродного материала осаждается плотный слой из карбида кремния, что приводит к значительному уменьшению скорости окисления при температурах до 1800 °С. Данный метод позволяет получать однородное покрытие из карбида кремния на деталях сложного профиля [10].

Процесс диффузионного формирования покрытия с использованием засыпки, содержащей в своем составе кремний, на поверхности УУКМ, с первого взгляда, должен описываться с точки зрения твердофазной реакции, происходящей с диффузионным контролем. В качестве основного компонента большинства за-

сыпок, описываемых в литературе, выступает элементарный кремний [11, 12]. Однако более детальный анализ показывает, что формирование SiC-покрытия не может быть в полной мере описано процессом твердофазной диффузии. Поэтому необходим более детальный разбор процессов, происходящих непосредственно при осаждении из данного рода засыпок.

Цель данной работы – произвести анализ механизма образования карбидокремниевое покрытие из кремниевой засыпки на поверхности углеродного материала, выявить основные закономерности данного процесса на основе имеющейся в данной области литературы.

Диффузионный метод формирования покрытия из SiC и его сравнение с другими методами

Суть процесса диффузионного метода формирования керамического покрытия в засыпке заключается в погружении заготовки или детали непосредственно в порошковую смесь определенного состава, который будет зависеть от того, какое именно покрытие необходимо получить. Данный способ формирования покрытия широко применяется для насыщения приповерхностных слоев металлов и сплавов [13, 14], что позволяет получать необходимые свойства (например, термохимическую или коррозионную устойчивость) металлических заготовок без необходимости использования дорогостоящих сплавов. Очень часто таким способом проводят насыщение приповерхностных слоев углеродом, азотом, кремнием и другими элементами, способными образовывать тугоплавкие и износостойкие соединения.

Описание кинетики подобных процессов, как правило, рассматривается с точки зрения

диффузии элементов под действием градиента концентрации [15]. Если известна природа насыщаемого материала, и известна природа компонентов засыпки, можно на основании экспериментально получаемых значений коэффициента диффузии установить время, необходимое для получения покрытия определенной толщины и обладающего необходимыми свойствами. Широко известно, что значение коэффициента диффузии в простейшем случае зависит от температуры, при которой происходит этот процесс, согласно закону Аррениуса. Можно ожидать, что для кремния и углерода будет также наблюдаться эта зависимость.

Твердофазную реакцию образования карбида кремния из чистых кремния и углерода можно представить проходящей по следующему механизму. У находящихся в соприкосновении двух фаз жидкого кремния и графита протекает процесс взаимной диффузии, в результате чего между ними начинает образовываться слой карбида кремния. В дальнейшем процесс увеличения карбидокремниевого слоя идет за счет двусторонней диффузии Si и C. Такое представление позволяет нам спрогнозировать толщину этого слоя, если известны коэффициенты диффузии Si и C.

В работе [19] рассмотрена диффузия в SiC таких элементов, как бор, кремний и углерод, а также их взаимное влияние на диффузию друг друга. Авторы пришли к выводу, что диффузия этих элементов в SiC происходит при очень близких по значениям коэффициентов диффузии, определяемых по уравнению (1). Ими также был предложен механизм диффузии в SiC, согласно которому данный процесс протекает с помощью вакансий кристаллической

решетки карбида кремния. Таким образом, авторы дают следующее уравнение, описывающее температурную зависимость коэффициентов диффузии Si, C и B в карбиде кремния:

$$D_X^{SD} = (4.8_{-4.7}^{+573}) \exp\left(-\frac{(7.6 \pm 1.0) \text{ эВ}}{k_B T}\right) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}.$$

По данному уравнению можно рассчитать коэффициент диффузии при 1800 °С. При известном значении коэффициента диффузии можно рассчитать скорость роста слоя карбида кремния, принимая во внимание, что оно будет равно $\sqrt{2Dt}$. Подставив все значения, для самого оптимистичного случая можно получить значение скорости роста слоя примерно равное 1,5 мкм/час. Нетрудно заметить, что скорость роста слоя SiC при таком расчете получается значительно более низкой, чем та, какую можно наблюдать в приведенной литературе, где также получали карбидокремниевое покрытие методом диффузионного насыщения [10–12].

Hong D. J. [17] и Hon M. H. [18], провели серию экспериментов на α -SiC и β -SiC разных модификаций, также с целью установления констант диффузии кремния и углерода в карбиде кремния. Им удалось установить, что константа диффузии углерода превышает таковую у кремния в среднем как минимум на два порядка.

Ghoshtagore R. N. [16] также исследовал диффузию элементов Si и C в нескольких кристаллических модификациях карбида кремния в интервале температур от 1800 до 2000 °С. Данная работа является одной из наиболее ранних в этой области. Экспериментальные данные работы показали сходные значения константы диффузии углерода, но значения диффузии кремния оказались выше.

Беленков Е. А. и Тюменцев В. А. [41] изучали кинетику взаимодействия дисперсного кремния и углеродного образца при 1500 °С. Ими было установлено, что рост кристаллов карбида кремния в первые моменты протекает быстрее, чем предсказано моделями. По мнению авторов, такое поведение обусловлено экзотермическим эффектом реакции образования SiC, который составляет 60 ± 12 кДж/моль. Выделяющаяся теплота способствует локальному увеличению температуры в зоне реакции.

Непосредственно экспериментальные данные по получению карбидокремниевого покрытия на углеродном материале можно встретить в работе [9], где представлено множество химических и физических методов осаждения SiC. Представленные данные указывают на достаточно широкий диапазон значений толщин получаемых покрытий. Методом физического распыления можно получать покрытия на углеродных волокнах толщиной до 0,5 мкм. Покрытия на УУКМ, полученные методом плазменного распыления, в англоязычной литературе именуемый *plasmaspray*, характеризуются высокой пористостью и низкой адгезией. Также недостатком метода является тяжелый контроль за процессом [44]. Метод химического осаждения из паровой фазы (CVD – Chemical Vapor Deposition) может быть использован для осаждения карбида кремния на различных углеродных материалах, при этом условия осаждения оказывают значительное влияние на количество осажденного SiC. С помощью данного метода можно осаждать покрытия на углеродных волокнах толщиной до 1 мкм. Также сообщается, что этот метод использовали для получения карбидокремниевого покрытия на углерод-углеродном

композиционном материале, толщина которого достигала 100 мкм.

В другой обзорной статье [20], посвященной целиком процессу химического осаждения из паровой фазы, отмечается, что керамические покрытия, получаемые методом CVD, отличаются высокой плотностью, прочностью, высоким сопротивлением. Сообщается, что получение покрытий SiC данным методом на углерод-углеродных композиционных материалах повышает их стойкость к окислению, позволяя им выдерживать до 40 циклов охлаждения и нагрева в диапазоне температур 877–1427 °С. Среди недостатков метода автор выделяет высокую токсичность прекурсоров, необходимость использования дорогостоящих специализированных реакторов и/или вакуумных систем, трудность получения многокомпонентных покрытий.

В работе [21] покрытие SiC на субстрате из УУКМ получали методом RCVD (Reactive Chemical Vapor Deposition) в течение одного часа, толщина составила 12 мкм при 1230 °С. Метод RCVD подразумевает использование газообразного реагента SiCl₄ в качестве источника кремния. Verdon C. и др. [22] получили двуслойное покрытие состава SiC-HfC на углеродных волокнах. Прежде чем методом LPCVD (Low-Pressure CVD) осадить HfC, осаждали классическим CVD покрытие SiC на пироуглерод с получаемым значением толщины около 1 мкм. Осаждение проводили при 1100 °С в течение 2 часов. В качестве газообразного реагента использовался CH₃SiCl₃. Yu-Qing W. и др. [23] также осаждали на углеродные волокна SiC с помощью CH₃SiCl₃ покрытие с толщиной, не превосходящей 0,5 мкм. Время пребывания составляло 2 минуты, тем-

пература достигала 1523 К. Hiroshi H. и др. [24] получили двуслойное покрытие SiC на УУКМ – первое методом CVD толщиной 3 мкм, второе – непосредственной реакцией SiCl₄ с приповерхностным углеродом толщиной 65 мкм. Температура осаждения составляла 2073 К.

Разработан также метод объемного силицирования, основанный на парожидкофазном процессе [45–47]. Массоперенос кремния к заготовке происходит с помощью его паров, образующихся в процессе разложения нитрида кремния при высоких температурах, около 1500–1700°C, которые затем конденсируются на заготовке, а частности в ее порах, тем самым герметизируя ее. Данный метод применяют для герметизации крупногабаритных заготовок. Отличительными характеристиками покрытий, полученных данным методом, являются низкая открытая пористость и высокое содержание свободного кремния.

Метод диффузионного формирования карбидокремниевое покрытие на УУКМ с помощью кремниевой засыпки применялся достаточно давно [25–27]. Покрытие из карбида кремния было также предложено в качестве переходного с целью нанесения на него второго слоя из, например, оксида иттрия, что позволяло сгладить разницу коэффициентов линейного термического расширения углеродной подложки и оксида. Были отмечены равномерность и величина толщины получаемого карбидокремниевое покрытие.

В работе [11] описан процесс получения покрытия из SiC при различных температурах в диапазоне от 1350°C до 1800°C. Засыпка имела в своем составе добавку в виде Al₂O₃ в небольшом количестве. Толщины осажденных

покрытий из карбида кремния в данных условиях, исходя из представленных в работе микроструктурных данных, находились в диапазоне от 50 до 100 мкм. Покрытия, осажденные в [32] при различных температурах в диапазоне 1773–2273 К, показали большое различие в стойкости к окислению при повышенных температурах; покрытие, осажденное при 2073 К, оказалось наиболее стойким.

Портнова Е. Н. и др. [12] также провели осаждение карбидокремниевое покрытие на УУКМ диффузионным методом с помощью засыпки, в которой оксид алюминия выступал в качестве инертной добавки. Процесс проходил при температурах 1700–1800°C. Сообщается, что покрытие, полученное при 1800 °C, отличалось толщиной в 550–780 мкм, причем наблюдалась карбидизация углеродных волокон в глубине материала. Проведенный в работе термодинамический анализ показал возможность протекания в данном диапазоне температур реакции с образованием газообразного реагента SiO, который может способствовать дополнительному массопереносу кремния и карбидизации углеродного волокна.

Zhang Y. и др. [35, 43], используя метод диффузионного насыщения, смогли добиться градиентного перехода в покрытии состава SiC/C. В первой своей работе авторы сфокусировались на двухступенчатом процессе получения покрытия на УУКМ, который заключался в нанесении шликерного углеродного слоя на композиционный материал, на который затем осаждали SiC покрытие методом РС из засыпки, содержащей Si, SiC и Al₂O₃. Процесс проходил при температуре 2173 К в течение 2 часов. Толщина покрытия составила 150 мкм. Данное покрытие позволило значительно по-

высить окислительную стойкость композиционного материала, уменьшив скорость уноса массы при испытании в окислительной атмосфере при 1500 °С в 4 раза по сравнению с композитом, на котором осаждали карбидокремниевое покрытие диффузионным методом в одну стадию без градиентного перехода. В дальнейшем авторы модернизировали этот способ получения покрытия, добавив к нему третий шаг, также заключавшийся в диффузионном насыщении кремнием градиентного C/SiC покрытия из засыпки, содержащей в своем составе Si, C, SiC, без каких-либо оксидных добавок. Несмотря на то, что после третьей стадии толщина покрытия значительно не увеличилась и составила 180 мкм, обработка позволила уменьшить скорость уноса массы при испытании окислением еще в более чем 4 раза. Такой результат авторы объяснили тем, что при третьей стадии расплав кремния заполнил поры и трещины в C/SiC покрытии, тем самым устранив многие пути диффузии кислорода к углеродному материалу.

Подводя промежуточный итог, можно сказать, что кинетика диффузионного формирования покрытия из SiC на поверхности углеродных материалов не ограничивается твердофазной диффузией кремния и углерода. Необходимо учитывать такие особенности взаимодействия, как экзотермический эффект протекающей химической реакции и возможное заполнение пор углеродного субстрата жидким кремнием под действием капиллярных сил. Неясен также вклад возможного газофазного переноса с помощью SiO, формирование которого может быть обеспечено наличием оксидных примесей. Тем не менее, данный метод получил достаточно широкое распространение

благодаря тому, что он позволяет получать равномерное карбидокремниевое покрытие значительной толщины на заготовках и деталях из УУКМ сложного профиля, а гибкость метода обеспечивает возможность его модификации с целью дальнейшего улучшения характеристик материала.

Газофазный перенос кремния с помощью SiO

В работах [28, 29] подробно описан механизм формирования карбидокремниевое покрытия, начиная от ТГА анализа самой засыпки, анализа реакций, происходящих непосредственно в ней, и заканчивая образованием SiC на поверхности разных видов графита. Стоит отметить, что авторы данных работ позиционируют себя как исследователи процесса РС для получения защитного SiC покрытия на поверхности УУКМ, но весь анализ приводят на графитовых образцах разной кристаллической структуры. Основные характеристики процесса будут аналогичны вне зависимости от выбранного материала, главное различие будет проявляться преимущественно в кинетике процесса, к примеру, скорость формирования SiC покрытия на УУКМ отличается в большую сторону, видимо, за счет дополнительной пористости материала по сравнению с кристаллическим графитом.

Основной состав засыпки, используемой для анализа, а также для получения карбидокремниевое покрытия на поверхности графитовых образцов был следующим, мас. %: SiO₂ – 15; SiC – 85. Как видно, чистый кремний в состав данной засыпки не входит, что выделяет эту работу на фоне других, использующих более общепринятый подход [11, 27,30–33, 42]. Тем не менее, карбидокремниевое по-

крытие на графитовых образцах формируется, причем с достаточно высокой для беспористого кристалла скоростью – около 80 мкм/ч. Причиной, по мнению авторов, является газофазный перенос кремния с помощью SiO(g) , генерируемого в засыпке по уравнению (2).

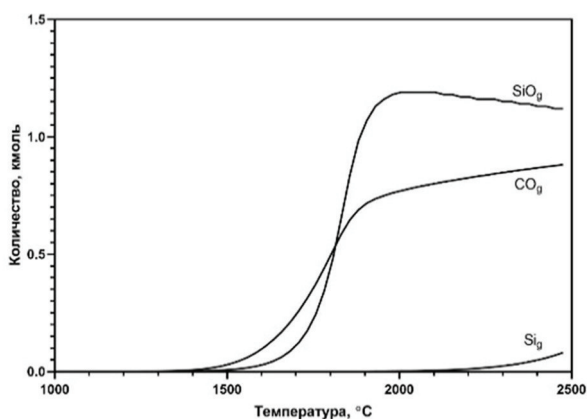
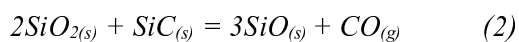


Рис. 1. Зависимость равновесного состава газовой фазы в системе $\text{SiC} - \text{SiO}_2$ от температуры.

Построен с помощью программного обеспечения HSC Chemistry 5

Возможность протекания данной реакции подтверждается термодинамическим расчетом равновесного состава композиции с использованием программного обеспечения HSC Chemistry 5 (рис. 1). Данный расчет коррелирует с результатами ТГА приведенной работы (рис. 2). Потеря массы на первом часу процесса ТГА и $T \sim 300^\circ\text{C}$ не связана с процессами в засыпке. При достижении температуры в 1600°C начинается происходить новая реакция, с которой связана вторая потеря массы на графике ТГА. Несмотря на то, что температура в течении $\sim 1,5$ часов оставалась постоянной, скорость изменения массы в определенный момент замедляется, а затем совершенно прекращается. Это связали с полным израсходованием одного из реагентов засыпки. Действительно, последующий химический анализ,

микрорентгеноспектральный анализ и измерение плотности засыпки показали, что она полностью состоит из SiC , т.е. имеющийся SiO_2 полностью прореагировал в засыпке и улетучился в виде SiO(g) .

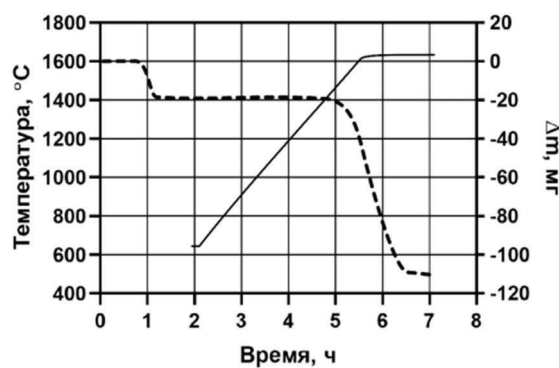


Рис. 2. ТГА системы $\text{SiC} - \text{SiO}_2$. Пунктирной линией обозначено изменение массы, сплошной линией обозначено изменение температуры [28]

В дальнейшем в статье идет описание экспериментальных процедур, призванных установить точный химический и кинетический путь процесса газообразования в засыпке. В целом, выводы этой части можно объединить следующим тезисом: засыпка начинает реагировать по реакции (2) с последующим образованием предполагаемых газов, после чего идет их диффузия из зоны реакции (из тигля с засыпкой), причем наблюдается распределение концентрации компонента SiO_2 по высоте тигля. То есть, идет улетучивание SiO(g) сначала с поверхности, а потом уже со дна тигля, и когда реакционный фронт достигает дна, тогда и наблюдается резкое снижение скорости реакции. Но стоит все же отметить, что лимитируется процесс изменения массы засыпки именно химической реакцией процесса, а не той скоростью, с которой газы диффундируют из засыпки.

Подобный механизм также предложен в работах [27, 34]. Состав используемой засыпки

включал в себя чистый кремний, карбид кремния и добавку Al_2O_3 в количестве около 5%. Morimoto T. и др. предложили следующий механизм газофазного переноса кремния в засыпках подобного состава. Находящийся в составе засыпки оксид алюминия реагирует с кремнием при высоких температурах (2073 K), с образованием таких газообразных продуктов, как SiO и Al_2O . Затем монооксид кремния на поверхности УУКМ реагирует с углеродом с образованием SiC и газообразного CO. Выделяющийся угарный газ затем реагирует в засыпке с кремнием с образованием SiC и SiO. Таким образом, устанавливается постоянная скорость образования карбидокремниевого покрытия, которому способствует циркуляция газов SiO и CO.

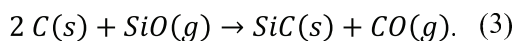
В качестве оксидной добавки может быть использован B_2O_3 . Авторами [36] было показано, что засыпка состава Si, C, B_2O_3 может быть использована для получения промежуточного карбидокремниевого слоя, на который затем плазменным способом можно осаждать слой $MoSi_2$. В подавляющем большинстве работ использован именно оксид алюминия. Этот выбор обоснован, скорее всего, такими факторами, как его доступность, большое количество экспериментальных данных в литературе. Jian-Feng H. и др. [32] исследовали температурную зависимость количества осаждаемого карбидокремниевого покрытия. Состав засыпки был следующий, мас. %: Si – от 60 до 80; SiC – от 10 до 25; Al_2O_3 – от 5 до 15. Данные по окислению образцов при 1500 °C в воздушной атмосфере показали, что оптимальной температурой получения покрытия является 1800 °C. Толщина полученного при данной температуре покрытия составила 90 мкм, но его более

высокая плотность и меньшее количество трещин, что было видно из микроструктурных исследований, позволили добиться меньшей скорости уноса массы при окислительных испытаниях, чем у покрытий, осажденных при 1900 и 2000 °C.

Температурную зависимость также исследовали Yu-Lei Z. и др. [37]. Состав используемой засыпки для получения SiC покрытия на осажденный шликерным методом углеродный слой был следующий, мас. %: Si – от 60 до 80; графит – от 10 до 25; Al_2O_3 – от 5 до 15. Диффузионное осаждение исследовалось в диапазоне от 1773 K до 2573 K. Наилучшую стойкость к окислению показал образец, полученный при 2573 K, толщиной около 30 мкм, однако такая обработка крайне негативно сказалась на механических свойствах материала. Окислительные испытания проводили в воздушной атмосфере при 1500 °C, и времени до 800 минут.

В работе [29] авторы переходят непосредственно к рассмотрению механизма и кинетики реакции на поверхности углерода с образованием карбида кремния. Экспериментальная часть состояла также, как и в предыдущей работе, из проведения ТГА, с той разницей, что в тигли с засыпкой аналогичного состава (15 мас. % SiO_2 , 85% мас. % SiC) были помещены образцы графита размерами $2 \times 7,5 \times 10$ мм, а для уменьшения потерь SiO(g) тигли накрывали алюмосиликатными пластинками. Измерения плотности были сделаны методом гелиевой пикнометрии, преимуществом которого является получение точных значений плотности без учета открытой пористости. Основная реакция, которой можно описать процесс оса-

ждения карбидокремниевого покрытия в этом случае, выглядит следующим образом:



Одним из примечательных выводов работы стал тот факт, что рост SiC покрытия происходит в месте контакта графитовой подложки и карбидокремниевого покрытия. Это в какой-то степени противоречит предыдущему пониманию, при котором реакция должна идти на поверхности SiC покрытия, так как быстро диффундирующий углерод должен вступать в реакцию с SiO(g) на его поверхности. К такому выводу пришли следующим путем. Один графитовый образец был силицирован три раза, при одних и тех же температуре и времени ($T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ч}$), с обновлением засыпки между процессами. Привесы при трех данных процессах составили 14,9 мг, 9,3 мг, 7,4 мг соответственно. Затем образец был разрезан для определения толщины трех покрытий (видимо подразумевается, что три покрытия можно визуально отделить друг от друга), которые составили: верхнее ~80 мкм, промежуточное ~60 мкм, и нижнее ~55 мкм. Соотнося толщины и привесы, можно понять, что внешнее покрытие было получено при первом процессе силицирования, промежуточное – при втором и нижнее – при третьем. Другими словами, реакция осаждения SiC происходит непосредственно у углеродного субстрата. Это можно объяснить тем, что транспорт кремния к месту реакции происходит с помощью газовой фазы SiO(g), а само покрытие пористое, причем поры должны быть открытыми.

Olivier P. и Alain D. [28, 29] также провели эксперименты по изучению структуры карбидокремниевого покрытия. Графитовый образец покрыли CVD-осажденным SiC покрытием с

измеренной плотностью $3,205 \text{ г/см}^3$ (теор. – $3,217 \text{ г/см}^3$) и толщиной 2 мкм. Затем одну из частей этого образца отшлифовали, после чего просилицировали в засыпке в условиях, идентичных стандартным ($T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ч}$). Результатом стало то, что на отшлифованной части образца наблюдался рост толстого (~100 мкм) покрытия, в то время как на той части образца, на которой осталось CVD-осажденное покрытие, роста практически не наблюдалось. Из этого авторы сделали вывод, что плотное SiC покрытие препятствовало транспорту монооксида кремния к углеродной подложке, и реакция осаждения замедлялась вплоть до ее практически полной остановки.

В зависимости от ориентации углерода, а также его марки, может наблюдаться увеличение линейных размеров образца, что особенно заметно на примере углеродных волокон. Такая разница приводит к появлению трещин в получаемом SiC, что можно видеть на примерах множества работ, в которых подробно рассмотрена микроструктура различных углерод-карбидокремниевых изделий и материалов [29, 38–40]. Примечательно, что трещины распространяются по толщине SiC, но, тем не менее, отслоения покрытия от субстрата не наблюдаются.

Механизм распространения этих трещин схематично показан на рис. 3. В изначально имеющихся дефектах структуры графита начинает образовываться SiC. Из-за увеличения объема возникает расклинивающее давление, способствующее дальнейшему распространению трещины. Это, в свою очередь, открывает новый путь диффузии SiO(g) к материалу подложки, и процесс роста покрытия продолжается.

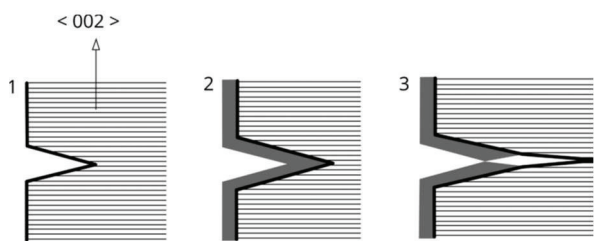


Рис. 3. Схематическое представление механизма распространения трещин в процессе силицирования

Как видно из основной реакции (3) образования SiC, количество поглощенного C к количеству образованного SiC должно иметь отношение 2:1. В реальности это значение несколько выше. На графике (рис. 4) показаны зависимость этого отношения от температуры опыта при постоянном времени (черные круги) и зависимость от времени опыта при постоянной температуре в 1500 °С.

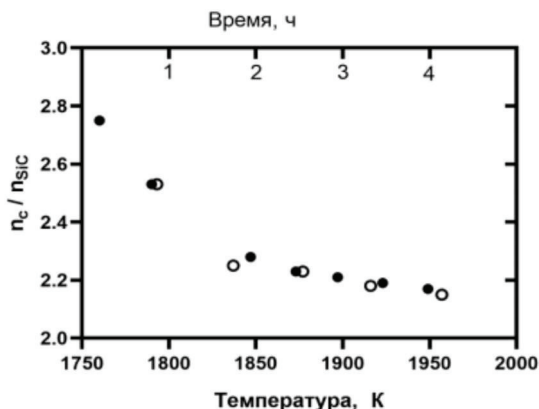
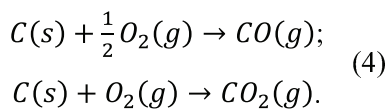
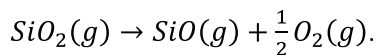


Рис. 4. Молярное соотношение поглощенного углерода к синтезированному SiC: черные круги – зависимость от температуры, белые – зависимость от длительности [29]

Графики показывают значимую схожесть. Авторами был сделан вывод, что потеря углерода связана с его окислением:



Источники кислорода – загрязнения аргона, а также непосредственное испарение SiO₂:



Авторы [29] также оценили зависимость скорости реакции от температуры согласно Аррениусу. Полученные значения энергии активации оказались неоднозначны. При низких температурах значение составило 460 кДж/моль, что хорошо согласуется с результатами других авторов (466 и 472 кДж/моль). При высоких температурах значение энергии активации составляет 427 кДж/моль, что значительно ниже. Это может быть вызвано некоторыми факторами, среди которых изменение механизма реакции при повышенных температурах и зависимость парциального давления SiO(g) от температуры.

В попытке интерпретации этих результатов авторами был сделан ряд выводов, которые они получили при рассмотрении зависимости толщины образуемого покрытия от времени при двух разных температурах – 1500 и 1600 °С. Графики этих зависимостей представлены на рис. 5.

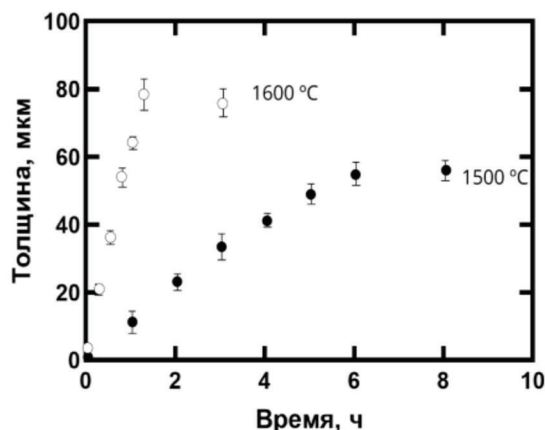


Рис. 5. Зависимость толщины получаемого покрытия от времени при различных температурах [29]

Видно, что вне зависимости от температуры процесса в любом случае достигается некоторое предельное значение толщины. Предел

существует из-за того, что в засыпке расходуется SiO_2 . Также можно видеть явную параболическую зависимость для температуры 1500 °С, что говорит о диффузионном контроле процесса. С целью подтвердить это, авторы проделали опыт, в котором образец был силицирован при 1500 °С, и каждый час образец доставали из засыпки, взвешивали, а засыпку обновляли. Результаты опыта отражены на графике (рис. 6).

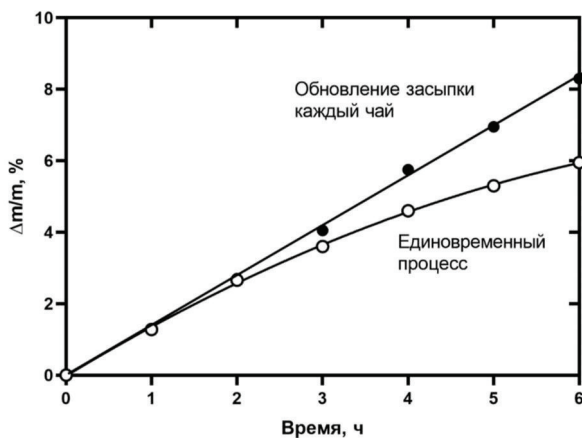


Рис. 6. Графики зависимости привеса образцов от времени силицирования при обновлении засыпки (черные круги), при использовании одной и той же засыпки (белые круги) [29]

Черными кругами показаны привесы при обновлении засыпки, белыми – для стандартного силицирования. Можно видеть, что рост толщины покрытия при обновлении практически линейен, в то время как без обновления рост замедляется. Однако такое поведение справедливо только для небольших толщин покрытия. При толщинах более 100 мкм процесс явно начинает контролироваться диффузией $\text{SiO}(\text{g})$. Это видно из аналогичного опыта при 1600 °С, описанного выше, который был проведен для определения локализации реакции $\text{SiO}(\text{g})/\text{C}$.

Заключение

Метод диффузионного насыщения с помощью порошковой засыпки основан на возможности получения кремнийсодержащих реагентов в непосредственной близости от субстрата. Это позволяет получать толстые, однородные по толщине покрытия на деталях сложного профиля, обладающие значительной стойкостью к высокотемпературным окислительным средам.

Образование SiC покрытия протекает за счет таких факторов, как твердофазная реакция между углеродом и кремнием, экзотермический эффект которой может повышать температуру приповерхностного слоя взаимодействия; капиллярное смачивание и заполнение пор углеродного материала жидким кремнием; газофазный массоперенос кремния за счет SiO .

Образование карбидокремниевого покрытия в процессе диффузионного насыщения может протекать и с использованием засыпок, не содержащих элементарный кремний. Массоперенос в данном случае осуществляется за счет генерации газообразного SiO . Примером такой системы может служить смесь порошков SiO_2 и SiC . Образование карбидокремниевого покрытия в таком случае описывается реакцией (3).

Библиографический список

1. Buckley, J (1988), "Carbon-Carbon Overview", American Ceramic Society, vol. 67, no. 2, pp. 364–368.
2. Medford, J.E (1975), "Prediction of oxidation performance of reinforced carbon-carbon material for space shuttle leading edges", American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc, vol. 75, no. 75(730).

3. Manocha, L.M, (2003) “High performance carbon-carbon composites”, *Sadhara*, vol. 28, no. 1-2, pp. 349–358.
4. Rubin, L., (1993) “Applications of Carbon-Carbon”, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Special Issue, pp. 267–278.
5. Edie, D.D and Diefendorf, R.J, (1993) “Carbon Fiber Manufacturing”, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Special Issue, pp. 19–37.
6. Stroud C.W, Rummmler D.R, (1980), “Mass loss of a TEOS-coated, reinforced carbon-carbon composite subjected to a simulated shuttle entry environment”, *NASA Technical Memorandum* 81799.
7. McKee, D.W, (1986), “Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance”, *Carbon*, vol. 24, no. 6, pp. 737–741.
8. McKee, D.W, (1987), “Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites”, *Carbon*, vol. 25, no. 4, pp. 551–557.
9. Sheehan, J.E, (1993), “High-Temperature Coatings on Carbon Fibers and Carbon-Carbon Composites”, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Special Issue, pp. 223–266.
10. Fu, Q, Li, H, Shi, X, Li, K, Sun, G, (2005), “Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation”, *Scripta Materialia*, vol. 52, no. 9, pp. 923–927.
11. Bezzi, F, (2019), “SiC/MoSi₂ based coatings for Cf/C composites by two step pack cementation”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, no. 1, pp. 79–84.
12. Portnova, E.N, Poilov, V.Z, Zhakova, O.V, Dokuchaev, A.G, Kajsina, T.V, (2018), “Silicon Carbide High Temperature Ceramic Coatings”, *Aktual'nye problem poroshkovogo materialovedeniya*, pp. 336–339.
13. Samsonov G.V and Epik A.P, *Tugoplavkiepokrytiya* [Refractory Coatings], 2nd ed., Metallurgiya, Moscow, Russia.
14. Lyahovich L.S, *Mnogokomponentnyedifuzionnyepokrytiya* [Multi-Component Diffusion Coatings], NaukaiTekhnika, Minsk, Belarus.
15. Filonenko B.A, *Kompleksnyedifuzionnyepokrytiya* [Complex Diffusion Coatings], Mashinostroenie, Moscow, Russia.
16. Ghoshtagore R.N and Coble R.L, (1966), “Self-Diffusion in Silicon Carbide”, *Physical Review*, vol. 143, no. 2, pp. 623–626.
17. Hong, J.D, Davis, R.F, Newbury, D.E, (1981), “Self-diffusion of silicon-30 in α -SiC single crystals”, *Journal of Materials Science*, vol. 16, no. 9, pp. 2485–2494.
18. Hon, M.H, Davis, R.F, Newbury, D.E, (1980), “Self-diffusion of silicon-30 in polycrystalline β -SiC”, *Journal of Materials Science*, vol. 15, no. 8, pp. 2073–2080.
19. Rüschemschmidt, K, Bracht, H, Stolwijk, N.A, Laube, M, Pensl, G, Brandes, R, (2004), “Self-diffusion in isotopically enriched silicon carbide and its correlation with dopant diffusion”, *J. Appl. Phys*, vol. 96, no. 3, pp. 1458–1463.
20. Choy, K.L, (2003), “Chemical vapour deposition of coatings”, *Progress in Materials Science*, vol. 48, no. 2, pp. 57–170.
21. Piquero, T, Vincent, H, Vincent, C, Bouix, J, (1995), “Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers”, *Carbon*, vol. 33, no. 4, pp. 455–467.
22. Verdon, C, Szwedek, O, Jacques, S, Allemand, A, Le Petitcorps, Y, (2013), “Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 230, pp. 124–129.
23. Wang, Y, Zhou, B, Wang, Z, (1995), “Oxidation protection of carbon fibers by coatings”, *Carbon*, vol. 33, no. 4, pp. 427–433.
24. Hatta, H., Aoki, T., Kogo, Y., & Yarii, T. (1999). “High-temperature oxidation behavior of SiC-coated carbon fiber-reinforced carbon

- matrix composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, no. 4, pp. 515–520.
25. Rogers, D.C., Shufold, D.M., Mueller, J.I., (1975), “Formation mechanism of silicon carbide coating for a reinforced carbon-carbon composite”, *Materials Review*, vol. 7, pp. 319–336.
26. Rogers, D.C., Shufold, D.M., Scott, R.O., (1976), “Material development aspects of an oxidation protection system for a reinforced carbon-carbon composite – for Space Shuttle leading edges”, *Bicentennial of Materials*, vol. 8, pp. 308–337.
27. Morimoto, T, Ogura, Y, Kondo, M, Ueda, T, (1995), “Multilayer coating for C-C composites”, *Carbon*, vol. 33, no. 4, pp. 351–357.
28. Paccaud, O. and Derre, A, (2000), “Silicon Carbide Coating by Reactive Pack Cementation. Part I: Silicon Carbide/Silica Interaction”, *Chem. Vap. Deposition*, vol. 6, no. 1, pp. 33–40.
29. Paccaud, O. and Derre, A, (2000), “Silicon Carbide Coating by Reactive Pack Cementation. Part II: Silicon Monoxide/Carbon Reaction”, *Chem. Vap. Deposition*, vol. 6, no. 1, pp. 41–50.
30. Changcong Wang, Kezhi Li, Qinchuan He, CaixiaHuo, Xiaohong Shi. Oxidation and ablation resistant properties of pack-siliconized SiC protective coating for carbon/carbon composites // *Journal of Alloys and Compounds* 741 (2018) p. 937-950
31. Lee, Y.J and Joo, H.J, (2004), “Ablation characteristics of carbon fiber reinforced carbon (CFRC) composites in the presence of silicon carbide (SiC) coating”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 180, pp. 286–289.
32. Jian-Feng, H., Xie-Rong, Z., He-Jun, L., Xin-Bo, X., Ye-wei, F., (2004), “Influence of the preparation temperature on the phase, microstructure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites”, *Carbon*, vol. 42, no. 8-9, pp. 1517–1521.
33. Zhang, Y. L., Li, H. J., Fu, Q. G., Li, K. Z., Wei, J., Wang, P. Y., (2006), “AC/SiC gradient oxidation protective coating for carbon/carbon composites” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 6, pp. 3491–3495.
34. Kondo, M., Morimoto, T., Kohyama, A., Tsunakawa, H., (1993), “Microstructures of Carbons and C/C Composites SiC-Coated by Conversion Method”, *ICCM/9*, vol. 3, pp. 703–710.
35. Zhang, Y., Li, H., Qiang, X., Li, K., (2010), “Oxidation protective C/SiC/Si-SiC multilayer coating for carbon/carbon composites applying at 1873 K”, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 26, no. 12, pp. 1139–1142.
36. Wu, H., Li, H. J., Ma, C., Fu, Q. G., Wang, Y. J., Wei, J. F., Tao, J., (2010), “MoSi₂-based oxidation protective coatings for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 15, pp. 3267–3270.
37. Zhang, Y., Hu, Z., Ren, J., Li, H., Yang, B., Zhang, L., (2014), “Influence of preparation temperature on the oxidation resistance and mechanical properties of C/SiC coated C/C composites”, *Corrosion science*, vol. 86, pp. 337–342.
38. Zhou, Z., Sun, Z., Ge, Y., Peng, K., Ran, L., Yi, M., (2018), “Microstructure and ablation performance of SiC–ZrC coated C/C composites prepared by reactive melt infiltration”, *Ceramics International*, vol. 44, no. 7, pp. 8314–8321.
39. Yang, G., Wang, X., Huang, Z., (2018), “Microstructure and antioxidation performance of SiC-ZrO-MoSi₂/Ni coated carbon fiber pro-

- duced by composite electroplating”, *Ceramics International*, vol. 44, no. 9, pp. 10834–10839.
40. Fan, S., Zhang, L., Xu, Y., Cheng, L., Lou, J., Zhang, J., Yu, L., (2007), “Microstructure and properties of 3D needle-punched carbon/silicon carbide brake materials”, *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 11–12, pp. 2390–2398.
41. Belenkov, E.A and Tyumencev, V.A, (1998), “Phase formation during the interaction of Si and Si-Me melts with a carbon surface”, *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo centra UrO RAN*, no. 1, pp. 21–24.
42. Wang, C., Li, K., He, Q., Huo, C., Shi, X. (2018), “Oxidation and ablation resistant properties of pack-siliconized Si-C protective coating for carbon/carbon composites” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 741, pp. 937–950.
43. Zhang, Y.-L., Li, H.-J., Fu, Q.-G., Li, K.-Z., Wei, J., Wang, P.-Y. (2006), “A C/SiC gradient oxidation protective coating for carbon/carbon composites”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 3491–3495.
44. Bartuli, C., Valente, T., Tului, M., (2002), “Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂-SiC protective coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 155, no. 2–3, pp. 260–273.
45. Bushuev, V.M., Sinani, I.L., Butuzov, S.E., (2012), “Prospects for the use of the siliconizing process in the manufacture of large-sized sealed structures from silicon carbide materials”, *Izvestiyavysshihuchebnyhzavedenij. Himiyaihimicheskayatekhnologiya*, vol. 55, no. 6, pp. 63–66.
46. Bushuev, V. M., Lunegov, S. G., Bushuev, M. V., (2015), “Development of a combined method of siliconizing large-sized C/C composite items, based on an alternative liquid-phase method and the use of the process of capillary condensation of silicon vapors”, *Vestnik Permskogo nauchnogo tsentra Ural'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Aerokosmicheskaya tekhnika*, vol. 40, pp. 44–63.
47. Bushuev, V.M., Bushuev, M.V., Mertvishchev, D.S., Butuzov, S.E., (2013), *Sposobizgotovleniyaizdelijizuglerodkarbidokremnievogomateriala* [Method of manufacturing products from carbon-silicon carbide material], Perm, RU, Patent № 2494998 C2.

References

1. Buckley, J (1988), “Carbon-Carbon Overview”, *American Ceramic Society*, vol. 67, no. 2, pp. 364–368.
2. Medford, J.E (1975), “Prediction of oxidation performance of reinforced carbon-carbon material for space shuttle leading edges”, *American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc*, vol. 75, no. 75(730).
3. Manocha, L.M, (2003) “High performance carbon-carbon composites”, *Sadhana*, vol. 28, no. 1-2, pp. 349–358.
4. Rubin, L., (1993) “Applications of Carbon-Carbon”, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Special Issue, pp. 267–278.
5. Edie, D.D and Diefendorf, R.J, (1993) “Carbon Fiber Manufacturing”, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Special Issue, pp. 19–37.
6. Stroud C.W, Rummler D.R, (1980), “Mass loss of a TEOS-coated, reinforced carbon-carbon composite subjected to a simulated shuttle entry environment”, *NASA Technical Memorandum 81799*.
7. McKee, D.W, (1986), “Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance”, *Carbon*, vol. 24, no. 6, pp. 737–741.
8. McKee, D.W, (1987), “Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites”, *Carbon*, vol. 25, no. 4, pp. 551–557.

9. Sheehan, J.E, (1993), “High-Temperature Coatings on Carbon Fibers and Carbon-Carbon Composites”, *Carbon–Carbon Materials and Composites*, Special Issue, pp. 223–266.
10. Fu, Q, Li, H, Shi, X, Li, K, Sun, G, (2005), “Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation”, *Scripta Materialia*, vol. 52, no. 9, pp. 923–927.
11. Bezzi, F, (2019), “SiC/MoSi₂ based coatings for Cf/C composites by two step pack cementation”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, no. 1, pp. 79–84.
12. Portnova, E.N, Poilov, V.Z, Zhakova, O.V, Dokuchaev, A.G, Kajsina, T.V, (2018), “Silicon Carbide High Temperature Ceramic Coatings”, *Aktual'nyeproblemyporoshkovogomaterialovedeniya*, pp. 336–339.
13. Samsonov G.V and Epik A.P, *Tugoplavkiepokrytiya* [Refractory Coatings], 2nd ed., Metallurgiya, Moscow, Russia.
14. Lyahovich L.S, *Mnogokomponentnyedifuzionnyepokrytiya* [Multi-Component Diffusion Coatings], NaukaiTekhnika, Minsk, Belarus.
15. Filonenko B.A, *Kompleksnyedifuzionnyepokrytiya* [Complex Diffusion Coatings], Mashinostroenie, Moscow, Russia.
16. Ghoshtagore R.N and Coble R.L, (1966), “Self-Diffusion in Silicon Carbide”, *Physical Review*, vol. 143, no. 2, pp. 623–626.
17. Hong, J.D, Davis, R.F, Newbury, D.E, (1981), “Self-diffusion of silicon-30 in α -SiC single crystals”, *Journal of Materials Science*, vol. 16, no. 9, pp. 2485–2494.
18. Hon, M.H, Davis, R.F, Newbury, D.E, (1980), “Self-diffusion of silicon-30 in polycrystalline β -SiC”, *Journal of Materials Science*, vol. 15, no. 8, pp. 2073–2080.
19. Rüschemschmidt, K, Bracht, H, Stolwijk, N.A, Laube, M, Pensl, G, Brandes, R, (2004), “Self-diffusion in isotopically enriched silicon carbide and its correlation with dopant diffusion”, *J. Appl. Phys*, vol. 96, no. 3, pp. 1458–1463.
20. Choy, K.L, (2003), “Chemical vapour deposition of coatings”, *Progress in Materials Science*, vol. 48, no. 2, pp. 57–170.
21. Piquero, T, Vincent, H, Vincent, C, Bouix, J, (1995), “Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers”, *Carbon*, vol. 33, no. 4, pp. 455–467.
22. Verdon, C, Szwedek, O, Jacques, S, Allemand, A, Le Petitcorps, Y, (2013), “Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 230, pp. 124–129.
23. Wang, Y, Zhou, B, Wang, Z, (1995), “Oxidation protection of carbon fibers by coatings”, *Carbon*, vol. 33, no. 4, pp. 427–433.
24. Hatta, H., Aoki, T., Kogo, Y., &Yarii, T. (1999). “High-temperature oxidation behavior of SiC-coated carbon fiber-reinforced carbon matrix composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, no. 4, pp. 515–520.
25. Rogers, D.C., Shufold, D.M., Mueller, J.I., (1975), “Formation mechanism of silicon carbide coating for a reinforced carbon-carbon composite”, *Materials Review*, vol. 7, pp. 319–336.
26. Rogers, D.C., Shufold, D.M., Scott, R.O., (1976), “Material development aspects of an oxidation protection system for a reinforced carbon-carbon composite – for Space Shuttle leading edges”, *Bicentennial of Materials*, vol. 8, pp. 308–337.
27. Morimoto, T, Ogura, Y, Kondo, M, Ueda, T, (1995), “Multilayer coating for C-C composites”, *Carbon*, vol. 33, no. 4, pp. 351–357.
28. Paccaud, O. and Derre, A, (2000), “Silicon Carbide Coating by Reactive Pack Cementation. Part I: Silicon Carbide/Silica Interaction”,

- Chem. Vap. Deposition*, vol. 6, no. 1, pp. 33–40.
29. Passcaud, O. and Derre, A. (2000), “Silicon Carbide Coating by Reactive Pack Cementation. Part II: Silicon Monoxide/Carbon Reaction”, *Chem. Vap. Deposition*, vol. 6, no. 1, pp. 41–50.
30. Changcong Wang, Kezhi Li, Qinchuan He, CaixiaHuo, Xiaohong Shi. Oxidation and ablation resistant properties of pack-siliconized Si-C protective coating for carbon/carbon composites // *Journal of Alloys and Compounds* 741 (2018) p. 937-950
31. Lee, Y.J and Joo, H.J, (2004), “Ablation characteristics of carbon fiber reinforced carbon (CFRC) composites in the presence of silicon carbide (SiC) coating”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 180, pp. 286–289.
32. Jian-Feng, H., Xie-Rong, Z., He-Jun, L., Xin-Bo, X., Ye-wei, F., (2004), “Influence of the preparation temperature on the phase, microstructure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites”, *Carbon*, vol. 42, no. 8-9, pp. 1517–1521.
33. Zhang, Y. L., Li, H. J., Fu, Q. G., Li, K. Z., Wei, J., Wang, P. Y., (2006), “AC/SiC gradient oxidation protective coating for carbon/carbon composites” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 6, pp. 3491–3495.
34. Kondo, M., Morimoto, T., Kohyama, A., Tsunakawa, H., (1993), “Microstructures of Carbons and C/C Composites SiC-Coated by Conversion Method”, *ICCM/9*, vol. 3, pp. 703–710.
35. Zhang, Y., Li, H., Qiang, X., Li, K., (2010), “Oxidation protective C/SiC/Si-SiC multilayer coating for carbon/carbon composites applying at 1873 K”, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 26, no. 12, pp. 1139–1142.
36. Wu, H., Li, H. J., Ma, C., Fu, Q. G., Wang, Y. J., Wei, J. F., Tao, J., (2010), “MoSi₂-based oxidation protective coatings for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 15, pp. 3267–3270.
37. Zhang, Y., Hu, Z., Ren, J., Li, H., Yang, B., Zhang, L., (2014), “Influence of preparation temperature on the oxidation resistance and mechanical properties of C/SiC coated C/C composites”, *Corrosion science*, vol. 86, pp. 337–342.
38. Zhou, Z., Sun, Z., Ge, Y., Peng, K., Ran, L., Yi, M., (2018), “Microstructure and ablation performance of SiC–ZrC coated C/C composites prepared by reactive melt infiltration”, *Ceramics International*, vol. 44, no. 7, pp. 8314–8321.
39. Yang, G., Wang, X., Huang, Z., (2018), “Microstructure and antioxidation performance of SiC-ZrO-MoSi₂/Ni coated carbon fiber produced by composite electroplating”, *Ceramics International*, vol. 44, no. 9, pp. 10834–10839.
40. Fan, S., Zhang, L., Xu, Y., Cheng, L., Lou, J., Zhang, J., Yu, L., (2007), “Microstructure and properties of 3D needle-punched carbon/silicon carbide brake materials”, *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 11-12, pp. 2390–2398.
41. Belenkov, E.A and Tyumencev, V.A, (1998), “Phase formation during the interaction of Si and Si-Me melts with a carbon surface”, *IzvestiyaChelyabinskogonauchnogo centra UrO RAN*, no. 1, pp. 21–24.
42. Wang, C., Li, K., He, Q., Huo, C., Shi, X. (2018), “Oxidation and ablation resistant properties of pack-siliconized Si-C protective coating for carbon/carbon composites” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 741, pp. 937–950.
43. Zhang, Y.-L., Li, H.-J., Fu, Q.-G., Li, K.-Z., Wei, J., Wang, P.-Y. (2006), “A C/SiC gradient oxidation protective coating for car-

- bon/carbon composites”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 3491–3495.
44. Bartuli, C., Valente, T., Tului, M., (2002), “Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂–SiC protective coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 155, no. 2–3, pp. 260–273.
45. Bushuev, V.M., Sinani, I.L., Butuzov, S.E., (2012), “Prospects for the use of the siliconizing process in the manufacture of large-sized sealed structures from silicon carbide materials”, *Izvestiyavysshihuchebnyhzavedenij. Himiyaihimicheskayatekhnologiya*, vol. 55, no. 6, pp. 63–66.
46. Bushuev, V. M., Lunegov, S. G., Bushuev, M. V., (2015), “Development of a combined method of siliconizing large-sized C/C composite items, based on an alternative liquid-phase method and the use of the process of capillary condensation of silicon vapors”, *Vestnik-Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogopolitekhnicheskogo universiteta. Aerokosmicheskayatekhnika*, vol. 40, pp. 44–63.
47. Bushuev, V.M., Bushuev, M.V., Mertvishchev, D.S., Butuzov, S.E., (2013), *Sposobizgotovleniyaizdelijizuglerodkarbidokremnievogomateriala* [Method of manufacturing products from carbon-silicon carbide material], Perm, RU, Patent № 2494998 C2.

Об авторах

Надольский Дмитрий Сергеевич,
студент,
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
nadolskyd@yandex.ru

Докучаев Андрей Георгиевич,
начальник лаборатории,
Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов
614000, г. Пермь, ул. Новозыгинская, 57.
dokuchaev_ag@uniikm.ru

Медведева Наталья Александровна,
кандидат химических наук, доцент,
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
nata-kladova@yandex.ru

About the authors

Nadolskiy Dmitriy Sergeevich,
student,
Perm State University
15, Bukirevast., Perm, Russia, 614990
nadolskyd@yandex.ru

Dokuchaev Andrey Georgievich,
head of laboratory,
Ural Research Institute of Composite Materials
57, Novozvyaginskayast., Perm, Russia, 614000
dokuchaev_ag@uniikm.ru

Medvedeva Natalya Aleksandrovna
candidate of chemistry, docent
Perm State University
15, Bukirevast., Perm, Russia, 614990
nata-kladova@yandex.ru

Информация для цитирования:

Надольский Д.С., Докучаев А.Г., Медведева Н.А. Механизм формирования карбидокремниевого покрытия диффузионным методом в кремниевой засыпке на углерод-углеродных композиционных материалах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 4. С. 385–401. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-385-401.

Nadolskii D.S., Dokuchaev A.G., Medvedeva N.A. *Mekhanizm formirovaniia karbidokrem-nievogo pokrytiia diffuzionnym metodom v kremnievoi zasypke na uglerod-uglerodnykh kom-pozitsionnykh materialakh* [Mechanism of formation of silicon carbide coating through the pack cementation process on carbon-carbon composite materials] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 4. P. 385–401 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-4-385-401.