

УДК 546.26:620.197.6:621.793.8

ЗАЩИТНЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2012 г. Л. А. Ткаченко, А. Ю. Шаулов, А. А. Берлин

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию 28.06.2011 г.

На основе литературных данных рассмотрены современное состояние проблемы эффективной защиты углеродных материалов от окисления; материалы, обеспечивающие защиту волокон от окисления, включая такие неорганические полимеры, как оксиды, карбиды, нитриды, бориды, силициды и их различные композиции; методы и условия нанесения; толщины и трещиностойкость покрытий; ограничения при конструировании материала, связанные с химической активностью компонентов армированных материалов; новые подходы к выбору материала защитного покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные волокна (УВ) и связующие, широко используемые в качестве компонентов армированных композитов, не только обладают исключительной термической стабильностью, но и позволяют получать материалы с высокими прочностными характеристиками.

Вместе с тем УВ и углеродные связующие недостаточно устойчивы к окислению, что приводит к потере прочности при температурах выше 450°C и ограничивает возможность их использования в материалах, применяемых в экстремальных условиях. Следствием этого является необходимость разработки методов их стабилизации и создания нового типа высокотермостойких волокон, более стабильных к окислению [1–4].

При нанесении защитного покрытия на волокна, определяющие прочность материала, следует иметь в виду, что основной механизм диссипации энергии при механической нагрузке заключается в торможении распространения магистральной трещины в присутствии волокон, а также увеличении работы разрушения за счет отслоения волокон и его последующего вытягивания из матрицы.

В связи с этим для обеспечения требуемых свойств защитных покрытий необходима, с одной стороны, хорошая адгезия покрытия к волокну, в предельном случае химическая связь между ними, что сохранит его окислительную устойчивость, а с другой — возможность отслоения и вытягивания волокна из связующего.

В настоящем обзоре рассмотрено современное состояние проблемы эффективной защиты УВ и углеродных материалов (УМ) от окисления.

Основными требованиями к композитам на основе УВ являются стойкость к атмосферному окислению, устойчивость к тепловому удару, влажностойкость, высокая механическая прочность.

Методы стабилизации УМ основаны на различных подходах: нанесение на волокна одно- и многослойных покрытий, нанесение внешнего стеклообразующего или металлического покрытия, подверженного химическим превращениям при термической обработке, пропитка стеклообразующим соединением, ингибирование волокон и углеродного связующего антиоксидантами.

Наиболее важными задачами при разработке эффективной защиты углеродных волокон являются:

- выбор материала покрытия;
- подбор материала и свойств каждого слоя многослойного покрытия с минимальными потерями прочности самих УВ;
- подбор толщины покрытия, что связано с его сплошностью, трещиностойкостью и возможным снижением прочности.

Материал покрытия должен отвечать следующим требованиям:

- высокие термо- и теплостойкость;
- максимальная устойчивость к окислению;
- пленкообразующие свойства, присущие полимерам;
- трещиностойкость;
- близкие величины коэффициентов теплового расширения (КТР) волокна и покрытия;
- отсутствие структурных переходов в условиях эксплуатации;
- сильная адгезия к материалу волокна.

Наибольшей теплостойкостью, связанной с температурами плавления и текучести, обладает ряд неорганических соединений полимерной природы и металлов, представленных в табл. 1.

В табл. 2 представлены температуры плавления материалов, наиболее часто используемых в качестве жаростойких покрытий УВ (следует об-

Таблица 1. Температуры плавления неорганических соединений и металлов, используемых в жаростойких материалах

Соединения	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Металлы	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$
Оксиды	250–2900	Zr	1855
Силициды	1540–2400	Ti	1933
Бориды	1960–3250	Hf	2222
Нитриды	1900–3300	Nb	2500
Карбиды	2600–4010	Mo	2620
		Re	3180
		W	3410

Таблица 2. Температуры плавления жаростойких покрытий УВ

Соединения	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Соединения	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$
TiO ₂	1670	WC	2720*
Al ₂ O ₃	2050	SiC	2730
ZrO ₂	2600–2800	TiC	3140
MgO	2800	ZrC	3530
HfO ₂	2900	HfC	4010 ± 150
HfB ₂	3330	Ta ₄ HfC ₅	4215
TiB ₂	3225	80% TiC + + 20% HfC	4215
ZrB ₂	3225		

* Температура разложения.

ратить внимание на заметный разброс экспериментальных данных).

Рассматривая как моно-, так и многослойные покрытия, следует иметь в виду значения КТР материалов покрытий, которые могут служить причиной возникновения внутренних напряжений на границах раздела, приводящих к появлению трещин.

В связи с этим требованием могут быть рассмотрены два варианта структуры покрытия:

– одно- или многослойное покрытие с близкими значениями КТР волокна и связующего;

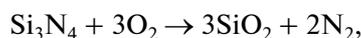
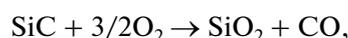
– двух- или трехслойное покрытие, включающее демпфирующий слой с КТР, значительно превышающим КТР волокна и связующего.

В качестве одного из параметров, оценивающих влияние термического воздействия на конструкционные материалы, используют кратковременную, среднюю и длительную термостойкость, которые определяются временем потери 3% массы материала, сопровождающейся потерей механической прочности, в течение 15 мин, 15 и 100 ч соответственно [5].

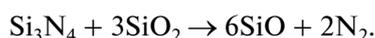
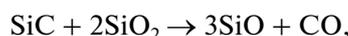
ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ

Наиболее часто применяемыми материалами защитных покрытий являются карбиды (SiC, B₄C, ZrC, TiC, TaC, HfC), оксиды (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, B₂O₃, HfO₂, CeO₂), нитриды (Si₃N₄, TiN, BN, AlN), бориды (TiB₂, ZrB₂, HfB₂).

Термостойкость этих материалов в условиях эксплуатации существенно различается. Карбид и нитрид кремния при $t = 1250^\circ\text{C}$ стабильны только в течение короткого времени [5]. При более высоких температурах в результате взаимодействия с кислородом наблюдается образование SiO₂ – стеклообразующего полимера ($t_{пл} = 1720^\circ\text{C}$, $t_{ст} = 1200^\circ\text{C}$), способствующего “залечиванию” пор и трещин



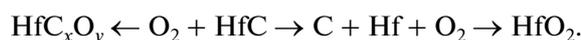
или реакции между образующимся SiO₂ и SiC, Si₃N₄



Композиция из карбидов кремния и титана позволяет получить материал, работоспособный в окислительной среде при более высоких температурах – до 1600°C в течение 100 ч и до 1850°C в течение 10 ч [6]. Защитные свойства таких покрытий улучшаются, что позволяет использовать их при средних временах эксплуатации. При $t > 1800^\circ\text{C}$ защитные свойства SiC не проявляются из-за образования газообразного монооксида кремния по реакции прямого окисления [5].

Относительно низкую устойчивость обнаруживают также оксиды, особенно более легких металлов, вступающие при высоких температурах во взаимодействие с углеродом. При этом наблюдается восстановление оксидов углеродом с образованием карбидов: SiO₂ при 1200°C [5], TiO₂ при 1400°C [7], ZrO₂ при 1730°C и HfO₂ при 1750°C [5]. Практически такая же термостойкость получена для внешнего покрытия из гафния (1700°C).

Наблюдающиеся химические изменения можно описать следующей схемой [8]:



Наиболее жаростойкими покрытиями признаны композиции HfB₂/SiC (80/20 об. %), $t_{пл} = 2277^\circ\text{C}$; ZrB₂/SiC (80/20 об. %), 2017°C, ZrB₂/C/SiC (54/30/14 об. %), 2110°C [9].

Важно, что максимальные значения температур эксплуатации наиболее жаростойких покрытий, например HfB₂/SiC (2277°C), существенно меньше температур плавления составляющих их компонентов – HfB₂ (3250°C) и SiC (2730°C).

МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Основными методами нанесения покрытий на УВ и углеродные композиты являются:

- химическое осаждение из газовой (паровой) фазы (метод CVD) [5, 6, 10–16], в частности, с использованием металлоорганических соединений (MOCVD) [14];
- реакционное осаждение из газовой фазы (метод RCVD) [17, 18];
- плазменное напыление [5, 19];
- химическая модификация поверхности волокон [7, 10, 20, 21];
- золь–гель-технологии нанесения из растворов [5, 7, 13, 22–27];
- электролитическое и электрофоретическое осаждение из растворов [28–30];
- высокотемпературное осаждение из солевых растворов [8, 20, 21].

Композитные покрытия получают методами CVD и плазменного напыления с использованием порошковых смесей [5], а также электрофоретическим осаждением из растворов [25–27, 28, 30].

МАТЕРИАЛЫ ПОКРЫТИЙ

В качестве защитных материалов рассматриваются:

- карбиды SiC, B₄C, ZnC, TiC, TaC;
- оксиды SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, B₂O₃, HfO₂, CeO₂;
- оксокарбид кремния;
- бориды TiB₂, ZrB₂, HfB₂;
- нитриды Si₃N₄, TiN, Si₃N₄ + TiN, BN, Si₃N₄ + BN, AlN + BN, AlN + Si₃N₄;
- силициды MoSi₂, TiSi₂;
- композиции: SiC + TiC, Si₃N₄ + SiC, TiB₂ + TiC, ZrC + BN, HfC + TiC, HfC + HfSi₂, B₂O₃ + SiC, B₂O₃ + ZrSiO₄, B₂O₃ + HfB₂, ZrB₂ + SiO₂.

Таким образом, в большинстве случаев используются покрытия на основе четырех классов соединений и их смесей: оксидов, карбидов, боридов и нитридов. Наиболее полно описаны защитные покрытия на основе карбидов и оксидов.

Карбиды. Сплошные барьерные покрытия из карбида титана на непрерывных УВ марок УКН-5000 и ВМН-4 получены методом химического транспорта через газовую фазу (реакционное химическое осаждение из газовой фазы, RCVD) [31]. Для этого использовали металлическую стружку титана марки ВТ-10 и порошок титана марки ПТЭС, а в качестве транспортного агента – фторсодержащие соединения (хладоны). Эксперименты проводили при 1027°C, время осаждения варьировали от 0.5 до 1 ч.

Равномерные покрытия получены из TiC толщиной 200–250 нм. Показано, что нанесение покрытий приводит к “залечиванию” крупных поверхностных дефектов и увеличению прочности волокон на растяжение [31].

Показано, что покрытие из SiC, использованное в УМ марки Поликон К, замедляет скорость уменьшения их массы в 3–5 раз по сравнению с исходным материалом, а покрытие из полиуретана и SiC – в 20 раз при температуре испытания 1000°C. Морфология поверхности УМ свидетельствует о монолитности покрытия толщиной до 1 мкм.

Способ получения УМ с покрытием волокон карбидами кремния и титана обработкой в газовой среде, содержащей углеводороды, водород, хлорид кремния и/или титана (1 : 1 : 0.5–0.6) при 1200–1400°C (доля покрытия составляет 2–12 мас. %), предложен в патенте РФ. Утверждают, что наиболее эффективным покрытием, которое повышает термостойкость УВ и углерод-углеродного композита на основе этих волокон, является бикомпонентное покрытие из карбидов кремния и титана. Предложенным способом получают, по утверждению авторов, материал, работоспособный до 1600°C в окислительной среде в течение 100 ч и до 1850°C в течение 10 ч [6].

Методом CVD были получены покрытия на УВ на основе карбида кремния, карбида бора и смешанных карбидов SiBC [11, 12]. В качестве исходных реагентов применяли BCl₃, пропан и метилтрихлорсилан; водород был использован в качестве газа-носителя и восстановителя. Следует отметить, что покрытия на основе В и С (33/67 ат. %) и обогащенные бором покрытия из Si, В, С (9/50/41) окисляются быстро и образуют на межфазной границе стеклообразную фазу B₂O₃, которая защищает УВ от окисления. Покрытия из SiC и обогащенного кремнием SiBC (30/30/40 ат. %) окисляются медленно, что обеспечивает эффективную защиту УВ. Исследованы скорость окисления покрытий толщиной 30, 100 и 250 нм при нагревании до 650 и 1000°C и выдерживании при этой температуре в течение опыта.

Показано, что скорость окисления покрытий на основе Si, В и С в 6 раз ниже, чем скорость окисления УВ без покрытия. Окисление происходит под действием кислорода, диффундирующего через стеклообразную пленку. Установлено, что покрытия из SiC и обогащенного кремнием SiBC толщиной 100 нм за счет медленного окисления обеспечивают эффективную защиту УВ, причем чем выше содержание кремния в покрытии, тем ниже скорость окисления и выше стойкость покрытия.

В работе [12] рассмотрено окисление углерод-углеродных композитов на поверхности раздела

волокно/матрица. Показано, что обогащенные бором SiBC-покрытия (9/50/41 ат. %) формируют стеклообразное соединение на границе фаз, которое эффективно ингибирует окисление углеродного материала. Отмечено, что только покрытие толщиной более 100 нм обеспечивает защиту межфазной зоны материала от окисления [12].

Проведено сравнительное исследование свойств плотных однородных покрытий на основе SiC, полученных методом CVD, пиролизом $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2$ при 1100–1300°C и из раствора поликарбосилана (50–250 нм), а также плотные покрытия на основе SiO_2 и Al_2O_3 , нанесенных на УВ золь-гель-методом. Поликарбосилан ($M = 1300$) растворяли в диметилбензоле и использовали как прекурсор SiC.

Показано, что покрытия, полученные из раствора поликарбосилана, менее эффективны из-за их большей пористости. Отмечено, что покрытия из SiC, полученные методом CVD, а также смешанные покрытия из оксидов кремния и алюминия, полученные золь-гель-методом, содержат небольшое количество дефектов типа пор и микротрещин и обеспечивают наилучшие защитные свойства [11, 12].

Сравнительное изучение защитных свойств покрытий из оксидов Al, Si и SiC, полученных различными методами, показало, что большей стойкостью к окислению обладают оксидные покрытия, а меньшей – покрытия на основе SiC, полученные методом CVD [13].

Покрытия из карбида титана на УВ (УКН-5000 и ВМН-4) получали с использованием титана в виде порошка или стружек (чистота не менее 99.9%), фторсодержащих газов (CF_4) и аргона как газа-носителя [17]. Металл брали в большом избытке по отношению к углеродной подложке (10 : 1 и более). Процесс реакционного осаждения из газовой фазы (RCVD) проводили при 927–1027°C в течение 0.5 ч при общем давлении в системе 100 Па [14]. Показано, что химический транспорт титана через газовую фазу приводит к образованию покрытий из TiC на УВ, процесс удовлетворительно описывается реакциями, аналогичными тем, которые имели место в системах Zr–C– CF_4 и Hf–C– CF_4 в условиях RCVD.

При относительно низких температурах (около 1000°C) получены однородные трещиностойкие покрытия с хорошей адгезией. Показано, что после нанесения покрытий из TiC рельеф волокон становится более гладким и однородным, при этом прочность на разрыв возрастает [17].

Двойные покрытия из HfC/SiC были получены последовательным нанесением HfC и SiC на УВ методом RCVD [18]. Процесс проводили при таких же условиях, как в случае покрытий из TiC

[17]. Термоокислительную устойчивость покрытых УВ определяли в статических условиях на воздухе при 700°C, время тестирования 30 ч. Отмечено, что качество покрытий SiC, полученных из растворов кремнийорганических полимеров, зависит от концентрации раствора. При использовании разбавленных растворов полимера получают более однородные покрытия толщиной 500–800 нм с хорошей адгезией к волокну. Кроме того, полученные покрытия обладают достаточно высокой трещиностойкостью. По результатам потери веса при 700°C установлено, что покрытие из HfC не обеспечивает эффективной защиты УВ от окисления, в то время как термоокислительная устойчивость волокон с двойными покрытиями на основе HfC/SiC заметно превышает соответствующие величины для исходного УВ и волокна с покрытием из HfC [18].

Тонкие однородные трещиностойкие покрытия из TiC, состоящие из гомогенной фазы TiC кубической структуры толщиной от 60 до 800 нм сформированы на поверхности УВ в среде расплавленных солей LiCl, KCl, KF и порошкообразного титана в атмосфере аргона при 900 и 950°C, время реакции – 1 и 5 ч [20]. Показано, что сплошность и толщина покрытий зависят от времени реакции, мольного соотношения Ti/C (1/1.5 и 1/2.5) и состава расплава солей. Получены покрытия толщиной 65 нм при времени реакции 1 ч и 220 нм при времени реакции 5 ч. Отмечено, что температура реакции (900 или 950°C) не влияет на толщину покрытия. С изменением мольного соотношения Ti/C от 1/1.5 до 1/2.5 толщина покрытия уменьшается от 800 до 220 нм. УВ с покрытием из TiC толщиной 65 нм обладают хорошей гибкостью, в то время как волокна с более толстыми покрытиями становятся более жесткими и хрупкими.

Металлический титан может вступать в реакцию непосредственно с углеродом с образованием TiC, но при этом существуют кинетические затруднения. Расплав смеси солей, по-видимому, облегчает растворение и транспорт титана к поверхности УВ, где и происходит реакция, однако точный механизм формирования покрытия пока неясен [20].

В качестве прекурсора для формирования покрытий УВ на основе TiC из расплава солей LiCl, KCl, KF использовали гидрид титана, реакцию проводили при 750–950°C [21]. Установлено, что толщина покрытия, регулируемая температурой и временем реакции, очень важна для повышения стойкости УВ к окислению.

Показано, что для покрытий толщиной 80 нм характерны однородность и отсутствие трещин. Покрытия из TiC, полученные при 900°C в течение 1 ч, характеризуются однородностью и высо-

кой адгезией; трещин или отслоения покрытия (толщиной 60 нм) не наблюдалось. При увеличении времени реакции до 4 ч были получены покрытия большей толщины – 170 нм. По данным ТГА, для непокрытых УВ и волокон с покрытием толщиной 60, 80, 170 и 200 нм (время реакции соответственно 1, 3, 4 и 5 ч) наилучшие результаты по термоокислительной стойкости показали УВ с покрытиями толщиной 60 и 80 нм (температура начала разложения около 750°C по сравнению с ≈600°C для непокрытых УВ) [21].

Другим примером получения защитного покрытия при химическом взаимодействии с волокном является реакция с кремнием. Композиты, армированные УВ, были модифицированы путем взаимодействия волокна с расплавленным кремнием с образованием покрытия из SiC, после чего материал был покрыт путем погружения в суспензию силикатного стекла, содержащего оксиды иттрия и алюминия. Исследована возможность “залечивания” трещин термообработкой при 1375°C с целью продления жизни защитного покрытия. При термообработке образуется стеклокерамический слой, создающий покрытие, защищающее материал от окисления и эрозии [32].

За счет реакции между углеродом и оксидным слоем получены одно- и многослойные покрытия из карбидов кремния и титана с помощью двухстадийного процесса, включающего нанесение оксидного слоя на УВ золь–гель-методом и последующую термообработку при 1400°C, в результате которой образуется карбид. В работе были синтезированы карбидные покрытия на четырех различных УВ, позволяющие улучшить их стойкость к окислению в интервале 500–1000°C. Отмечено, что наиболее эффективным оказалось защитное покрытие на основе двойного слоя SiC, тогда как одно- и многослойные покрытия, включающие TiC, не дали положительного результата [7].

Пучки коротких УВ длиной 6 мм покрывали тонкими слоями нитрида титана и карбида кремния в специально разработанном CVD- реакторе. По результатам ТГА и сканирующей электронной микроскопии было установлено, что толщина покрытий составляет от 20 до 100 нм (70 нм для TiN и 15 нм для SiC). Такие короткие волокна можно использовать в качестве наполнителя в волокнистых композитах, покрытия являются барьером для предотвращения реакции и обеспечивают хорошую связь волокна с керамической или металлической матрицей, что приводит к улучшению эксплуатационных свойств композитов [33].

Покрывания на основе Si₃N₄–TiN были нанесены на графитовый субстрат методом CVD при 1350°C и при помощи электронной микроскопии были оценены их микроструктуры [34].

Способность к химическому взаимодействию углерода волокна с танталом использована при получении однородных покрытий из TaC без трещин, обладающих хорошей адгезией к УВ, при 950–1100°C в расплаве солей LiCl, KCl и KF, который служил реакционной средой. На основе данных ТГА установлено, что стойкость УВ с покрытием из TaC к окислению заметно улучшается [10].

В работе [35] дан краткий обзор исследований в области углеродно-керамических композиционных материалов в Японии по состоянию на 1991 г. Углеродно-карбидные композиты были получены горячим прессованием порошков углерода и карбида бора В₄С при 2200°C и давлении 20 МПа в графитовой пресс-форме. Показано, что относительная плотность и прочность на изгиб возрастают с увеличением количества В₄С в исходной порошковой смеси (измерения проводили в широком интервале содержания карбида бора вплоть до 90 мас. %).

Композиты С/В₄С после выдержки в течение 3 ч при 800°C на воздухе практически не изменяются, за исключением небольшого увеличения шероховатости поверхности, в отличие от графитовых блоков, которые обычно полностью разрушаются. Показано, что на ранних стадиях окисления на поверхности композитов образуется тонкий слой оксида бора, который, по-видимому, и защищает материал от дальнейшего окисления [35].

Углеродно-карбидные композиты С/SiC (80/20 об. %) и С/SiC/В₄С (80/18.4/1.6 об. %) обладают высокой устойчивостью к окислению; показано, что смесь SiC и В₄С весьма эффективно снижает потери веса при окислении. Преимущества таких композитов связаны с образованием тонкого поверхностного слоя боросиликатного стекла, который и обуславливает высокую устойчивость композитов к окислению [35].

Добавки карбидов металлов, таких как NbC, TaC и TiC, повышают прочность на изгиб и сопротивление тепловому удару: прочность композитов при нагревании до 1700°C гораздо выше по сравнению с графитовыми материалами [35].

Полиоксиды. Напомним, что при использовании оксидов имеется ограничение, связанное с восстановлением их углеродом волокна (SiO₂ при 1200°C, ZrO₂ при 1730°C, HfO₂ при 1750°C), поэтому оксиды наиболее целесообразно использовать в качестве верхнего слоя (кислородного барьера) в многослойных покрытиях [5].

Исследована возможность нанесения тонких слоев оксидов алюминия, кремния и циркония на непрерывные УВ и углеродные ленты с использованием золь–гель-метода, который позволяет при

низких концентрациях субстрата избегать залипания волокон.

Оксидные покрытия УВ формировали из водных зольей Al_2O_3 , ZrO_2 и их смесей, приготовленных электрохимическим синтезом из гидратированных хлоридов и оксохлоридов соответствующих металлов в присутствии жидкого стекла. Покрытия толщиной 200–300 нм обладают хорошей адгезией к волокну и не отслаиваются. Наибольшую устойчивость к окислению (при 700°C на воздухе, 1 ч) показали образцы с покрытием из ZrO_2 (потеря массы волокна за 1 ч $\approx 10\text{--}12\%$) [22].

В работе тех же авторов при исследовании покрытий Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 и их смесей, нанесенных золь-гель-методом на волокно Nicalon на основе SiC, отмечено, что поведение волокон с оксидными покрытиями определяется свойствами исходных зольей и процедурой нанесения [23].

Покрытия из Al_2O_3 , нанесенные на УВ при помощи золь-гель-технологии, обладают однородностью и трещиностойкостью, причем основными факторами, влияющими на качество покрытий, являются время реакции и толщина пленок. Показано, что такие покрытия значительно повышают окислительную стойкость УВ, которая увеличивается с толщиной покрытия [24].

Покрытия из MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 толщиной от 1 нм до 1 мкм получали путем катодного электролитического осаждения из водных или водно-спиртовых растворов солей соответствующих металлов (нитратов, хлоридов, оксохлоридов). Последующая сушка осадка гидроксидов при комнатной температуре на воздухе в течение 72 ч и спекание при $700\text{--}1100^\circ\text{C}$ приводит к образованию оксидного покрытия на металлах и графите. Показано, что толщина и качество покрытий зависят от плотности тока: с увеличением плотности тока количество осадка (толщина покрытия) увеличивается, однако самые качественные однородные покрытия без трещин образуются при низкой плотности тока (ниже 5 мА/см^2 , например, 2.5 мА/см^2) [36].

Однослойные или многослойные покрытия из ZrO_2 и CeO_2 на субстратах из нержавеющей стали и графита были получены электролитическим методом из растворов или водных суспензий в присутствии полидиаллилдиметиламмонийхлорида (ПДДА). Гладкие покрытия без трещин получены при толщинах менее 100–200 нм. Показано, что при многослойном покрытии толщина трещиностойких пленок может быть увеличена до 500–700 нм. Добавки ПДДА улучшают адгезию покрытий; кроме того, ПДДА действует как связующее и ингибитор трещинообразования [28].

Покрытия из Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , гидроксипатита и керамической композиции $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

были нанесены электрофоретическим или электролитическим способом на отдельные УВ, их пучки и углеродный войлок, которые служили катодами. После выжигания УВ были получены соответствующие керамические реплики. Показана возможность получения многослойных полых волокон из Al_2O_3 и ZrO_2 с четкими границами между слоями оксидов [28].

Покрытия из алюмосиликата $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y$ наносили на графитовые волокна, предназначенные для армирования композитов на основе алюминия, методом МОСVD с использованием в качестве прекурсора $[\text{Al}(\text{OSiEt}_3)_2]_2$. Процесс проводили при 520°C и атмосферном давлении в стеклянном реакторе. Сравнение данных для покрытий из $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y$ различной толщины (50, 100–250, 200–500, 1000–2000 нм) показало, что покрытия с оптимальными свойствами (однородные и трещиностойкие, толщиной 200–500 нм) были получены при составе газовой среды 70% Ar и 30% O_2 [14].

Способ получения защитного покрытия УВ с использованием 20–30%-ного водного раствора алюмохромфосфатного связующего с последующей сушкой предложен в патенте РФ. Целью предложенного способа являлось повышение прочности УВ и предотвращение его окисления на воздухе при $t < 700^\circ\text{C}$ [15].

Отметим, что при $t = 800^\circ\text{C}$ авторы настоящей работы наблюдали глубокое окисление УВ с покрытием из алюмофосфатного связующего.

Обработка раствором кислого фосфата алюминия (фосфорная кислота + растворенный гидроксид алюминия, мольное отношение 12 : 1) с предварительным озонированием улучшает стойкость к окислению поликристаллического графита и УВ на основе пека, что подтверждается результатами измерений ТГА при 1500°C на воздухе. Получено твердое покрытие белого цвета, состоящее из метафосфата алюминия $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (23 мас. % для графита и 19 мас. % для УВ). Показано, что температура, при которой происходит 10%-ная потеря веса образца, составляла 450°C для исходного УВ и $825\text{--}865^\circ\text{C}$ для образцов с покрытием из метафосфата алюминия, предварительно обработанных озоном. Отмечено, что обработка одной фосфорной кислотой, напротив, уменьшает стойкость к окислению, а пропитка без обработки озоном неэффективна [37].

Покрытия большой толщины на трубках теплообменников из карбида кремния были получены методом плазменного напыления [19] с использованием смесей оксидов: 75% муллита + 25% Al_2O_3 , 50% муллита + 50% Al_2O_3 , 25% муллита + 75% Al_2O_3 , циркона, шпинели, оксидов хрома, алюминия, иттрия, циркония, стабилизи-

рованного иттрием оксида циркония и титаната кальция.

Показано, что одно- и многослойные покрытия из муллита, циркона, Al_2O_3 , Y_2O_3 и стабилизированного иттрием оксида циркония толщиной до 1.2 мм сохраняют хорошую адгезию и трещиностойкость после термообработки в изотермических условиях при 1093°C в течение 120 ч [19].

Бориды. Использование боридов как самостоятельного материала жаростойкого покрытия затруднительно ввиду их низкой окислительной устойчивости.

В результате воздействия кислорода при температурах выше 500°C наблюдаются химические превращения с образованием, в конечном счете, борного ангидрида. Поэтому, как правило, бориды используются в композитных покрытиях как источник оксида бора [16, 38–40].

Вместе с тем бориды тяжелых элементов в смесях с карбидами дают максимальные значения термостойкости – 2277 и 2110°C для $\text{HfB}_2 + \text{SiC}$ и $\text{ZrB}_2 + \text{C} + \text{SiC}$ соответственно [9].

Исследованы покрытия на основе композиций SiC , ZrSiO_4 , HfB_2 , включающих B_2O_3 . Сделан вывод, что из-за высокой летучести B_2O_3 при высоких температурах и низком давлении, а также чувствительности к влаге покрытия могут работать только в сухой атмосфере до 1200°C и в течение ограниченного времени [16].

ТОЛЩИНА ПОКРЫТИЙ

Основываясь на проанализированных данных, следует отметить, что толщина покрытий на УВ, углеродных материалах и металлах, полученных из карбидов и оксидов различными методами, находится, в основном, в пределах 30–1000 нм.

Показано, что покрытия, полученные разными методами, формируются из сферических частиц размером 10–15 нм [41].

Тонкие покрытия (≈ 30 нм) менее эффективны, поскольку кислород может проникать через покрытие из SiC . Отмечено, что покрытия не должны быть слишком толстыми, чтобы сохранить хорошие механические свойства материала, и слишком тонкими, чтобы обеспечить эффективную защиту УВ от окисления [11].

Плотные однородные покрытия на УВ получены из TiC (толщина 200–250 нм [31], 60–80 нм [21]), SiC (100 нм [35], 50–250 нм [13]), HfC/SiC (500–800 нм [18]).

Однородные трещиностойкие покрытия на УВ получены на основе алюмосиликата $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y$, (толщина 200–500 нм) [14], MgO [36], ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 (100–200 нм) [28, 29]. Кроме того, из

этих оксидов были получены многослойные покрытия толщиной 500–700 нм [28].

ПРОЧНОСТЬ УВ И УМ С ПОКРЫТИЯМИ

В ряде работ показано, что механические свойства УВ или УМ, содержащих волокна с защитными покрытиями, улучшаются или сохраняются на том же уровне.

Прочность на разрыв (покрытие из TiC) и модуль упругости УВ возрастают [17, 31], улучшается прочность на изгиб углеродно-керамических композитов с добавками V_4C , NbC , TaC , TiC [35]. В присутствии SiC , Si_3N_4 и боридов металлов (Cr , Zr) прочность на изгиб углерод-углеродных композитов увеличивается в два раза [42]. При толщине 65 нм покрытия из TiC на УВ обладают гибкостью, тогда как при большей толщине покрытий волокна становятся жесткими и хрупкими [20].

Двойные покрытия из SiC (50–100 нм) и молибдена (100 нм) на УВ в композитах с титановой матрицей позволяют сохранить прочность и использовать такие УВ в материалах с повышенными механическими свойствами [43].

Прочность на изгиб углерод-углеродных композитов в присутствии антиокислительных добавок (SiC , Si_3N_4 , бориды металлов) увеличивается практически в два раза (от 121 до 254 МПа). Улучшение механических свойств объясняется образованием соединения углерода с бором в микроструктуре композита [42]. Показано, что введение в материал наноразмерных порошков антиокислительных добавок, таких как MoSi_2 , в количестве 4, 12 и 20 мас. % приводит к увеличению прочности углерод-углеродных композитов и улучшению адгезии между УВ и матрицей. Установлено, что такие композиты при температуре 1000°C сохраняют около 20% прочности, измеренной при комнатной температуре, а в присутствии добавок $\approx 40\%$ прочности [44].

Модификация волокон приводит к улучшению механических свойств композита, снижая модуль упругости при растяжении и в то же время повышая прочность и деформацию, тем самым уменьшая склонность материала к хрупкому разрушению [45].

ВНЕШНИЕ ПОКРЫТИЯ

Другим приемом, позволяющим увеличить окислительную устойчивость УМ, является нанесение на материал внешнего покрытия. Покрытия на основе боратов, содержащие керамические частицы, и смесевые покрытия из карбида кремния и боратов обеспечивают защиту углерод-углеродных композитов при окислении на воздухе в

течение более 10 ч при температурах не ниже 1200°C [16].

Стеклообразные боратные покрытия являются эффективным барьером против окисления при температурах до 1000°C в сухой атмосфере. При более высоких температурах и в присутствии паров воды эффективность боратов выше, когда они нанесены на слой SiC, полученный методом CVD, или при смешивании с керамическими частицами типа боридов циркония или гафния [16].

Синтез на графите покрытия на основе тонкодисперсных порошков MoSi₂ и ZrB₂ в 1%-ном водном растворе целлюлозы и золе кремниевой кислоты в качестве связующего проводили на воздухе при 1400°C. Показано, что покрытия с содержанием MoSi₂ 20, 30 и 40 мол. % сохраняют защитные свойства после 25 ч термообработки при 1400°C [38]. Введение ZrB₂ позволяет повысить устойчивость углеродных материалов к окислению, как отмечено ранее [16, 41].

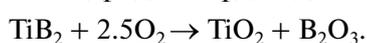
Для изготовления углерод-углеродных материалов типа “Гравимол” для носового обтекателя и секций передних кромок крыла “Бурана” использовали углеродные ткани и модифицированные фенольные смолы. Затем полуфабрикат проходил процессы пироуплотнения и боросилицирования. На внешнюю сторону агрегатов из углерод-углеродных материалов наносили противоокислительное покрытие на основе MoSi₂.

Многослойные покрытия на основе стеклообразных материалов, включающих V₂O₃ и ряд промышленных высокотемпературных стекол, были предложены для защитных покрытий углерод-углеродных композитов [46].

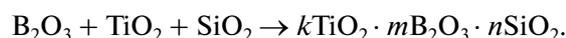
Показано, что скорость окисления образцов с многослойным покрытием (общей толщиной менее 0.2 мм) гораздо ниже по сравнению с исходными композициями: потери веса при изотермическом окислении при 900°C в течение 2 ч и термическом циклировании от комнатной температуры до 1000°C в токе O₂ составляют около 2% для образцов со стеклообразными покрытиями по сравнению с 90% для непокрытых образцов. Сделан вывод, что покрытия из боросиликатных и высокотемпературных стекол обеспечивают очень хорошую защиту углеродных композитов от окисления, причем чем больше защитных слоев, тем меньше потери веса образца (начиная с четырех слоев происходит резкое снижение скорости окисления образца) [46].

Композитные покрытия на основе TiB₂ и SiO₂ на графите получены при термообработке смесей исходных компонентов на воздухе при 1350°C [40].

В ходе химической реакции образуется жидкий борный ангидрид и твердый диоксид титана



Затем происходит растворение диоксида титана и кремнезема в жидком борном ангидриде, сопровождающееся реакцией



Процесс окисления TiB₂ начинается при 480°C, максимальная скорость увеличения массы наблюдается при 725°C. Установлено, что наилучшим защитным действием обладает покрытие, содержащее 50% кварца, сформированное в изотермическом режиме при 1350°C. С помощью ТГА и рентгенофазового анализа показано, что при таком содержании SiO₂ привес образцов при окислении уменьшается в 3–5 раз [40].

Эффект образования стеклорасплава на поверхности графита подтвержден при изучении окисления композиции ZrB₂/SiO₂ в интервале 800–1300°C. Показано, что при введении SiO₂ снижается прирост массы графита в окислительной среде, а потери в виде газообразных продуктов уменьшаются практически до нуля [47].

На основе теоретического и экспериментального анализа предложено двойное покрытие из карбида кремния и молибдена для эффективной защиты УВ при получении композиционного материала “титан–УВ”. На основании анализа термодинамических и кинетических характеристик карбидов тугоплавких металлов было предложено использовать покрытие УВ из карбида тантала TaC. Однако дальнейшие исследования показали, что при нанесении титана образуется карбид титана и прочность волокна снижается, т.е. выбранное покрытие недостаточно эффективно [43].

Для надежной защиты УВ было использовано двойное покрытие: первый слой из карбида и второй из металла. В качестве первого слоя был использован SiC (толщина слоя 50–100 нм), а в качестве металла был выбран молибден (толщина слоя 100 нм), который обладает низким сродством к углероду и не образует хрупких соединений с титаном (толщина слоя 100 нм). Затем на УВ с двойным покрытием наносили слой титана в процессе разложения иодидов титана с выделением титана на нагретую подложку (жгут УВ).

При термической обработке металлизированных волокон при 900°C в вакууме образования карбидов титана и молибдена не наблюдалось. Показано, что прочность термобработанных металлизированных волокон практически не изменилась, т.е. предложенное защитное покрытие и метод создания титановой матрицы позволили получить композиционный материал, который может быть использован в конструкциях с повышенными механическими свойствами [43].

ПРОПИТКА УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ

Пропитка графитовых материалов расплавом боросиликатного стекла (25–50% SiO₂, 45–30% В₂O₃, $t_{\text{тек}} = 580\text{--}690^\circ\text{C}$) предохраняет его от окисления при 850–900°C [35]. Успешно опробована пропитка углеродного связующего силикатным стеклом [32]. Углеродные материалы в композиции с боратными стеклами могут работать в течение длительного времени при 600°C и короткого времени при 1000°C [48].

Основными недостатками боратных стекол являются их чувствительность к воде (гидролиз при комнатной температуре) и испарение В₂O₃ при повышенных температурах. В отсутствие влаги покрытия на основе боратных стекол могут работать в течение длительного времени при 600°C и короткого при 1000°C [48].

Как было установлено, пропитка углеродных материалов раствором кислого фосфата алюминия улучшает их стойкость к окислению [37].

АНТИОКСИДАНТЫ

В работе, посвященной сравнительному изучению свойств высокотемпературных углерод-углеродных композитов, композитов с керамической матрицей, армированных волокнами SiC, Si₃N₄ и Al₂O₃, а также композитов с матрицей из полисиалатов (так называемые геополимеры на основе алюмосиликатов), армированной УВ, показано, что термостабильность таких материалов значительно повышается в присутствии антиокислительных добавок [49]. В качестве таких добавок к углерод-углеродным композитам, полученным методом CVD, были использованы SiC, Si₃N₄ и бориды металлов. В присутствии добавок начальная температура окисления композитов повышается с 400 до 657°C, а прочность на изгиб возрастает от 121 до 254 МПа. Улучшение механических свойств объясняется образованием соединения углерода с бором в микроструктуре композита [42]. Показано, что введение в материал наноразмерных порошков антиокислительных добавок, таких как MoSi₂, в количестве 4, 12 и 20 мас. % приводит к увеличению прочности углерод-углеродных композитов и адгезии между УВ и матрицей. Установлено, что такие композиты при температуре 1000°C сохраняют ≈20% прочности, измеренной при комнатной температуре, а в присутствии добавок – 40% прочности [44].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными материалами покрытий являются карбиды, оксиды, бориды и их композиции.

Максимальные температуры эксплуатации, приведенные в литературе, составляют 2000–

2277°C. Наиболее эффективны комбинации карбидов с боридами.

Оптимальные толщины монослойных покрытий составляют 50–150 нм.

Многослойные покрытия обладают более высокой трещиностойкостью и могут достигать толщины 1–2 мкм.

Химическое взаимодействие углерода с оксидами и металлами создает условия для образования поверхностного слоя карбида.

Окисление карбидов и металлов, включая наиболее высокотермостойкие, снижает температурный диапазон эксплуатации до температур ниже 2000°C.

Возможные методы минимизации дефектности покрытия: введение стекольной фазы как самостоятельного компонента либо как продукта химического превращения компонента покрытия (например, бориды).

Структурные превращения материала покрытия в условиях эксплуатации могут снижать эффективность покрытия.

Следует также отметить, что при создании защитных слоев на волокнах различного типа, включая углеродные, и в настоящее время сохраняется необходимость выбора составов одно- и многослойных покрытий, технологии их нанесения, которые в полной мере отвечали бы комплексу требований к материалам.

Остаются также не до конца ясными подходы, которые обеспечили бы работоспособность материалов до 3000°C и более в окислительной среде и при значительных механических нагрузках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Конкин А.А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 376 с.
2. Углеродные волокна / Под ред. Симамура С. М.: Мир, 1987. 304 с.
3. Углеродные волокна и углекомпозиаты / Под ред. Фитцера Э. М.: Мир, 1988. С. 294.
4. *Бакланова Н.И., Кулюкин В.Н., Татаринцева М.И. и др.* Жаростойкие неорганические покрытия. Л.: Наука, 1990. С. 199.
5. *Bacos M.P.* Carbon–Carbon Composites: Oxidation Behavior and Coatings Protection // *J. Phys.* IV. 1993. V. 3. P. 1895–1903.
6. *Радимов Н.П., Чистяков Ю.К.* Способ получения углерод-углеродного композиционного материала: Патент РФ № 2170220 2001.
7. *Gadiou R., Serverin S., Gibot P.* The Synthesis of SiC and TiC Protective Coatings for Carbon Fibers by the Reactive Replica Process // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. P. 2265–2274.
8. *Кузнецова С.В., Глаголевская А.Л., Кузнецов С.А.* Исследование сплавообразования при электроосаждении гафния из расплава на стальную и гра-

- фитовую подложки // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. С. 2374–2377.
9. Fuller J. New Directions for the Air Force Ceramics Basic Research Program // Proceedings of the Workshop “Electrosynthesis of High Temperature Materials and Related Topics”. Center of Competence in Applied Electrochemistry, Wiener Neustadt, 2002. P. 5.
 10. Dong Z.J., Li X.K., Yuan G.M. et al. Fabrication of Protective Tantalum Carbide Coatings on Carbon Fibers Using a Molten Salt Method // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 5936–5940.
 11. Labruquere S., Blanchard H., Pailler R., Naslain R. Enhancement of the Oxidation Resistance of Interfacial Area in C/C Composites. Part I: Oxidation Resistance of B–C, Si–B–C and Si–C Coated Carbon Fibres // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 1001–1009.
 12. Labruquere S., Blanchard H., Pailler R., Naslain R. Enhancement of the Oxidation Resistance of Interfacial Area in C/C Composites. Part II: Oxidation Resistance of B–C, Si–B–C and Si–C Coated Carbon Performs Densified by Carbon // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 1011–1021.
 13. Yu-Qing Wang, Ben-Lian Zhou, Zuo-Ming Wang. Oxidation Protection of Carbon Fibers by Coatings // Carbon. 1995. V. 33. P. 427–433.
 14. Landry C.C., Barron A.R. MOCVD of Alumina–Silica Oxidation Resistant Coatings on Carbon Fibers // Carbon. 1995. V. 33. P. 381–387.
 15. Скамьянова Т.Ю., Липчин Т.Н., Васенин В.И., Ковалев Ю.Г. Способ подготовки углеродного волокна для получения металлокомпозиционного материала: Патент РФ № 2007257. 1994.
 16. McKee D.W. Oxidation Behavior and Protection of Carbon/Carbon Composites // Carbon. 1987. V. 25. P. 551–557.
 17. Baklanova N.I., Zaitsev B.N., Titov A.T., Zima T.M. The Chemistry, Morphology, Topography of Titanium Carbide Modified Carbon Fibers // Carbon. 2008. V. 46. P. 261–271.
 18. Baklanova N.I., Zima T.M., Boronin A.I., Kosheev S.V. et al. Protective Ceramic Multilayer Coatings for Carbon Fibers // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. P. 2313–2319.
 19. Roode M.V. Ceramic Coatings for Corrosion Environments // Ceram. Eng. Sci. Proc. 1998. V. 9. Nos. 9–10. P. 1245–1260.
 20. Li Xuanke, Dong Zhihun, Westwood A. et al. Preparation of a Titanium Carbide Coating on Carbon Fibre Using a Molten Salt Method // Carbon. 2008. V. 46. P. 305–309.
 21. Dong Z.J., Li X.K., Yuan G.M. et al. Fabrication and Oxidation Resistance of Titanium Carbide Coated Carbon Fibres by Reacting Titanium Hydride with Carbon Fibres in Molten Salts // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 3248–3252.
 22. Бакланова Н.И., Зима Т.М., Титов А.Т. и др. Защитные покрытия для углеродных волокон // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 7. С. 823–829.
 23. Baklanova N.I., Zima T.M., Nimushina T.M., Kosheev S.V. The Formation of Refractory Oxide Coatings on Nicalon™ Fiber by Sol–Gel Process // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 3139–3148.
 24. Yu Dong Zang, Xun Jia Su, Gen Liang Hou, Feng Guo. Anti-Oxidation Behavior of Alumina Coating on Carbon Fibre by Sol–Gel Method // Adv. Mater. Res. 2009. V. 79–82. P. 819–822.
 25. Kerans R.J., Hay R.S., Parthasarathy T.A. et al. Interface Design for Oxidation–Resistant Ceramic Composites // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 2599–2632.
 26. Boakye E., Hay R.S., Dennis M. Petry. Continuous Coating of Oxide Fiber Tows Using Liquid Precursors: Monazite Coatings on Nextel 720™ // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. P. 2321–2331.
 27. Cinibulk M.K., Hay R.S. Textured Magnetoplumbite Fiber–Matrix Interphase Derived from Sol–Gel Fiber Coatings // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. P. 1233–1246.
 28. Zhitomirsky I., Petric A. Cathodic Electrodeposition of Ceramic Coatings for Oxidation Protection of Materials at Elevated Temperatures // Can. Metall. Q. 2002. V. 41. P. 497–506.
 29. Zhitomirsky I. Electrophoretic and Electrolytic Deposition of Ceramic Coatings on Carbon Fibers // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 849–856.
 30. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Глущенко В.Ю. Электрохимические методы концентрирования на электродах из углеродных волокнистых материалов // Хим. технология. 2004. № 7. С. 6–11.
 31. Бакланова Н.И., Зима Т.М., Титов А.Т. и др. Микроструктура и прочность углеродных волокон, поверхность модифицированных карбидом титана // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. С. 162–170.
 32. Smeacetto F., Ferraris M., Salvo M. et al. Protective Coatings for Carbon Bonded Carbon Fibre Composites // Ceram. Int. 2008. V. 34. P. 1297–1301.
 33. Hackl G., Gerhard H., Popovska N. Coating of Carbon Short Fibers with Thin Ceramic Layers by Chemical Vapor Deposition // Thin Solid Films. 2006. V. 513. P. 217–222.
 34. Hiraga K. High-Resolution Electron Microscopy of Chemically Vapor–Deposited β -Si₃N₄–TiN Composites // J. Am. Ceram. Soc. 1983. V. 66. P. 539.
 35. Inagaki M. Research and Development on Carbon/Ceramic Composites in Japan // Carbon. 1991. V. 29. P. 287–295.
 36. Hashaikeh R., Szpunar J.A. Electrolytic Processing of MgO Coatings // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 165. P. 012008.
 37. Lu Weiming, Chung D.D.L. Oxidation Protection of Carbon Materials by Acid Phosphate Impregnation // Carbon. 2002. V. 40. P. 1249–1254.
 38. Жабрев В.А., Сазонова М.В., Ефименко Л.П., Плотникова А.С. Кинетика формирования стеклокерамических термостабильных покрытий ZrB₂–MoSi₂ на графите // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. С. 106–115.
 39. Орека М.М., Талму J.G., Вучина Е.Ж. et al. Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. V. 19. P. 2405–2414.
 40. Баньковская И.Б. Процессы окисления стеклокерамических композиций на основе боридов титана // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. С. 111–118.

41. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Курявый В.Г. и др. Нанокomпозиты на основе углеродных волокон // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам “НАНО 2007”. Новосибирск, 2007.
42. Ruiying Luo, Zheng Yang, Liefeng Li. Effect of Additives on Mechanical Properties of Oxidation-Resistant Carbon/Carbon Composite Fabricated by Rapid CVD Method // Carbon. 2000. V. 38. P. 2109–2115.
43. Коваленко Л.В., Антипов В.И., Афанасьев А.Ю., Виноградов Л.В. Выбор эффективного защитного покрытия для углеродных волокон и газофазного способа формирования титановой матрицы при получении ВКМ “титан–углеродное волокно” // Перспективные Материалы. 1997. № 5. С. 78–81.
44. Soo-Jin Park, Min-Seok Cho. Effect of Anti-Oxidative Filler on the Interfacial Mechanical Properties of Carbon-Carbon Composites Measured at High-Temperature // Carbon. 2000. V. 38. P. 1053–1058.
45. Бакланова Н.И. Интерфейсные покрытия на армирующих углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей. Автореф. дис.... докт. хим. наук. Новосибирск, 2010.
46. Guo M., Shen K., Zheng Y. Multilayered Coatings for Protecting Carbon-Carbon Composites from Oxidation // Carbon. 1995. V. 33. P. 449–453.
47. Коловертнов Д.В., Баньковская И.Б., Юрицын Н.С. Термогравиметрическое изучение окисления композиции ZrB_2-SiO_2 в температурном интервале 800–1300°C, Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 4. С. 599–609.
48. McKee D.W. Borate Treatment of Carbon Fibers and Carbon/Carbon Composites for Improved Oxidation Resistance // Carbon. 1986. V. 24. P. 737.
49. Papakonstantinou C.G., Balaguru P., Lyon R.E. Comparative Study of High Temperature Composites // Composites. Part B. 2001. V. 32. P. 637–649.