



УДК 629.7.023.224

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-1-1

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОКРЫТИЙ  
ДЛЯ ПЛИТОК МНОГОРАЗОВОЙ ТЕПЛОЗАЩИТЫ  
ОРБИТАЛЬНЫХ КОСМИЧЕСКИХ КОРАБЛЕЙ**

Ст.С. Солнцев

*доктор технических наук*

**Февраль 2014**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

*Ст.С. Солнцев*

## **НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПЛИТОК МНОГОРАЗОВОЙ ТЕПЛОЗАЩИТЫ ОРБИТАЛЬНЫХ КОСМИЧЕСКИХ КОРАБЛЕЙ**

*Внешние поверхности орбитальных космических кораблей типа «Буран», «Спейс Шаттл» защищены специальными теплоизоляционными материалами. Однако и сами эти материалы потребовали довольно серьезной защиты от эрозии и попадания влаги. Эта статья представляет результаты многолетних работ по созданию, исследованию и испытаниям высокотемпературных реакционноотверждаемых покрытий для теплозащиты космического корабля «Буран».*

**Ключевые слова:** *теплозащита, плитка, покрытие, влагозащитное, технология, усадка, стекло, кварцевое волокно, тетраборид кремния.*

*St.S. Solntsev*

## **SOME FEATURES OF COATINGS FOR TILES REUSABLE HEAT-PROTECTION ORBITING SPACECRAFT**

*The surfaces of orbiting spacecraft type «Buran», «Space Shuttle» protected special insulating materials. However, these insulating materials have demanded protection from erosion and moisture. This article presents the results of many years of work to create, research and testing of high-temperature reactive-cured coatings for heat-protection spacecraft «Buran».*

**Keywords:** *heat-protection, tile, coating, water-resistant, technology, shrinkage, glass, quartz fiber, silicon tetraborid.*

Теплозащитные плитки из супертонкого кварцевого волокна, гибкая теплоизоляция из алюмосиликатных, высококремнеземных и кварцевых волокон, имея необходимые теплоизоляционные и другие важные свойства, не могли быть применены непосредственно в конструкциях многоразовых орбитальных кораблей (ОК) типа «Спейс Шаттл», «Буран», так как не обладали целым рядом других свойств и характеристик, требующихся по условиям эксплуатации космического аппарата, а по некоторым показателям не удовлетворяли требованиям. К ним относятся, в частности, эрозионная стой-

кость плитки и «гибкого одеяла», влагопроницаемость плитки из-за пористости >90%, повреждаемость при механических воздействиях, большая вероятность загрязнения пылевидными частицами и др.

Необходимость и целесообразность создания и применения специальных покрытий для многоразовой плиточной теплозащиты были обусловлены не только необходимостью компенсации таких недостатков плиток из супертонкого кварцевого волокна, как неудовлетворительная эрозионная стойкость и интенсивная влагопроницаемость, но также требованиями снижения температуры поверхности многоразового космического корабля за счет переизлучения тепловой энергии в окружающую атмосферу, ограничения реакций гетерогенной каталитической рекомбинации атомов азота и кислорода земной атмосферы, высокого аэродинамического качества поверхностных слоев покрытий и обеспечения заданных геометрических параметров плиток (минимальная усадка углов плиток с покрытием для обеспечения плотности стыков). Не менее актуальными были вопросы доступности разработанных технологий для промышленного приготовления и нанесения покрытий на сотни тысяч плиток, контроля качества и ремонта покрытий, защиты от повреждений в процессе монтажа и эксплуатации и др. Отмеченные и некоторые другие особенности покрытий для многоразовой плиточной теплозащиты орбитальных космических кораблей служат предметным доказательством новизны и оригинальности рассматриваемых покрытий, а утвержденная стратегия развития авиационных материалов свидетельствует об актуальности работ по покрытиям [1–5].

Известны исследования и патенты [6–9] по разработке покрытий, в которых использовались в качестве компонентов карбид кремния, нитрид кремния и оксид хрома. Основой этих покрытий были силикатные стекла фирмы «Корнинг Гласс» марок №7913 и 7740, высококремнеземное стекло (96% SiO<sub>2</sub>), кварцевое стекло. Эти покрытия получали традиционным способом связывания тугоплавких компонентов типа карбида кремния стеклом при весьма высоких температурах обжига (>1300°C). В этом, возможно, следует искать основную причину недостаточной термостойкости указанных покрытий. В процессе испытаний покрытия, предназначенного для работы на плитках из кварцевого волокна при 1260°C, содержащего >90% (по массе) оксида и карбида кремния, возникали трещины уже после 20 циклов термических нагружений (20→1260→20°C по 20 мин каждый), тогда как покрытие должно выдерживать без расклевывания не менее 100 термоциклов.

Создание реакционноотверждаемого стекла (RCG) связано с разработкой покрытий для плиточной теплозащиты американского многоразового корабля «Спейс Шаттл», необходимостью преодоления больших технологических трудностей при формировании покрытий на теплоизоляционном материале из кварцевого волокна, а также со специфическими требованиями, предъявляемыми к повторно используемой теплоизоляции. С учетом новизны вопроса и перспективности применения реакционноотверждаемых стекол рассмотрим некоторые особенности таких стекол, известные из литературных данных, применительно к подложкам из кварцевого волокна. Из работ [10–13] следует, что к покрытиям для теплоизоляционных плиток из аморфного кварцевого волокна предъявляются весьма разнообразные и, отчасти, противоречивые требования. Покрытие должно выдерживать рабочую температуру до 1260°C, причем нагрев до столь высоких температур многократный, повторяющийся не менее 100 раз. Температурные градиенты и исключительно резкие термические удары, которым подвергается покрытие, превышают 1000°C и также являются многократными. Необходима высокая термостойкость покрытия, так как одна из его функций состоит в защите высокопористой подложки от попадания атмосферной влаги. Образование трещин в покрытии в результате термических ударов привело бы к проникновению влаги в плитки теплоизоляции, увеличению ее массы и другим нежелательным эффектам. Интенсивный нагрев и очень высокая температура могут сопровождаться физическими процессами (сублимация, испарение и т. п.), а также взаимодействием компонентов газовой среды, подложки и покрытия. Это предопределяет необходимость физико-химической стабильности системы «покрытие–подложка». Для предупреждения возможной кристаллизации (кристобалитизации) волокна из оксида кремния, сохранения аморфного состояния волокна в условиях высоких рабочих температур, для получения этого волокна используется оксид кремния чистотой не менее 99,7%. Кристаллизация кварцевого стекла, как известно, сопровождается образованием кристобалита и растрескиванием изделий. Чистота волокна и отсутствие его взаимодействия с покрытием также являются важными условиями, обеспечивающими надежную работу системы «покрытие–подложка».

Важнейшее требование, предъявляемое к покрытиям этого типа, состоит в обеспечении высокой излучательной способности защитного слоя. Согласно литературным данным, степень черноты покрытия должна быть не менее 0,8 и быть стабильной в процессе многократных воздействий высокой температуры и других эксплуатационных факторов. Состояние и свойства покрытия не должны изменяться при действии высокоскоростного газового потока и в результате трения потока о покрытие при вхожде-

нии летательного аппарата в плотные слои атмосферы. Кроме того, специфика материала защищаемой подложки, на которую наносится покрытие, предъявляет ряд технологических требований, в частности необходимость обжига покрытия при температурах меньших или равных температуре эксплуатации во избежание недопустимой величины деформации и усадки плиток низкоплотной волокнистой кварцевой теплоизоляции.

За рубежом были изучены различные композиции с целью получения покрытий, соответствующих приведенным основным требованиям. Особенность исследований заключалась в подборе составов с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) – для получения удовлетворительного согласования с температурным расширением кварцевого стекла – и высокой тугоплавкостью. Испытывали керамические композиции на основе силикатов лития и алюминия. Удовлетворительных результатов получить не удалось, что объясняется летучестью оксида лития при высокой температуре и низком давлении, а также загрязнением материалом покрытия кварцевой волокнистой подложки и соответственно ее кристаллизацией.

Исследовалась также группа покрытий, состоящих из композиций на основе стекол с очень низким ТКЛР. Недостатками покрытий были интенсивная кристаллизация при 1200°C и выше, загрязнение и кристаллизация подложки, очень высокая температура обжига (>1300°C).

Наиболее перспективными оказались боросиликатные стекла, отличающиеся сравнительно низкими значениями ТКЛР и достаточно высокой стабильностью свойств при высоких температурах. Испытывали боросиликатные стекла высокой чистоты. Для предупреждения загрязнения и кристаллизации подложки содержание щелочных оксидов в составах исходных стекол не превышало 0,1% (по массе). Однако боросиликатные стекла высокой чистоты не обеспечивали получения удовлетворительного покрытия при температурах обжига ~1260°C из-за плохого спекания при этих температурах – они проявляли склонность к кристаллизации. Попытки снизить температуру обжига путем введения в состав покрытия различных плавней типа фритт на основе щелочного боросиликатного стекла и боросиликатного стекла с высоким (до 30%) содержанием борного ангидрида не дали положительных результатов. Ряд составов оказался непригодным из-за высокой кристаллизационной способности либо по причине недопустимо высокой температуры обжига для получения сплошного защитного слоя.

Неудовлетворительные результаты испытания покрытий, полученных по традиционным технологическим схемам, были дополнены изучением покрытий на основе многофазных фритт, а также композиций с использованием химических реакций окисле-

ния-восстановления. В последнем случае предполагалось, что с помощью химических реакций восстановления можно уменьшить содержание кислорода в стекле и тем самым повысить стабильность кварцевого стекла по сравнению с кварцевым стеклом, в котором соотношение количества кислорода и количества кремния отвечает стехиометрическому. Обеспечить стабильный ход реакций с участием в качестве восстановителей кремния и углерода не удалось, так как эти компоненты не стабилизировали стекло. Кроме того, окисление углерода сопровождалось газообразованием и вспениванием стекла.

Для МВКА типа «Колумбия» размер плиток в плане ограничен для предотвращения растрескивания, вызываемого тепловыми и механическими ударами. Большинство плиток имеют квадратную форму: 15×15 см (черные) и 20×20 см (белые); толщина плиток от 0,5 до 13 см. Однако для плиток существует много специальных конфигураций и размеров, которые зависят от их (плиток) местоположения на летательном аппарате. Всего для этого МВКА потребовалось 30769 плиток. Материал плиток представляет собой превосходный изолятор, способный противостоять акустическим нагрузкам: 170 Дб и вибрациям: 35 дюйм<sup>2</sup>/Гц. Так как кварцевое волокно – оксид, то не требуется защиты от окисления (в отличие от углерод-углерода и ниобия). Покрытие плитки представляет собой боросиликатное стекло. Покрытие черного цвета содержит тетраборид кремния для повышения излучательной способности. В результате окисления тетраборида кремния образуется оксид бора, входящий в состав стекла. Кроме обеспечения необходимых тепловых свойств, покрытие представляет собой барьер против дождя и атмосферной эрозии. Толщина покрытия колеблется от 228 до 381 мкм. Покрытие отступает от нижней части боковых сторон на 5 мм, чтобы мог осуществляться газообмен как во время подъема, так и спуска аппарата. Плитка не должна впитывать воду, так как это может привести к увеличению массы летательного аппарата, отрыву плиток в виброакустической среде или повреждению покрытия при замерзании воды. По литературным данным плитка на 93% состоит из пустот. Для уплотнения плитки применяют смесь коллоидного оксида кремния и порошка аморфного оксида кремния. Уплотнению подвергается поверхность плитки («шестая»), к которой приклеивается фетровая прокладка. Процесс уплотнения приводит к повышению прочности материала и, следовательно, прочности крепления.

В литературе приводится разнообразная информация о системе теплозащиты орбитального космического корабля «Спейс Шаттл». При входе в атмосферу максимальная температура нагрева будет действовать приблизительно 10 мин, акустические нагрузки

могут достигать 165 Дб. Для покрытия приводится толщина 0,30–0,38 мм, покрытие наносится за 8 проходов, обжиг продолжается ~2 ч при 1200°C. Плотность покрытия 1,6 г/см<sup>3</sup>. Внутренняя влагозащита плитки достигается вакуумным разложением силиконового полимера (привес составляет менее 0,5%). Влагозащищенная плитка выдерживает одночасовую имитацию дождя.

Существует два типа покрытий для плиток: «черные» и «белые». Плитки второго типа предназначены для температуры до 650°C, и покрытие наряду с боросиликатным стеклом содержит оксид алюминия для уменьшения поглощения солнечной радиации.

Максимальный допуск на зазор между плитками  $\pm 0,4$  мм. Основной размер зазора на нижней части ОК составляет 1,1 мм, в верхней: 1,4 мм – таким образом, зазоры:  $1,1 \pm 0,4$  и  $1,4 \pm 0,4$  мм соответственно. Во время обжига происходит усадка плиток на величину от 0,05 до 0,75 мм и более. В связи с этим допускаются криволинейные припуски: от 0,05 до 0,31 мм – в горизонтальной плоскости; от 0,05 до 0,43 мм – на углах по вертикали. Так как каждая партия материала обладает индивидуальной усадкой и из каждой изготавливается 50 плиток, то необходимо учитывать индивидуальные особенности каждой партии.

Нанесение покрытий осуществляется с помощью напыления аналогично лакокрасочным работам. Так как каждая плитка имеет индивидуальные размеры и конфигурацию – применяется ручное напыление.

В патенте США №3953646 заявлено двухкомпонентное керамическое покрытие для теплозащитных плиток. Покрытие состоит из изолирующего или барьерного слоя из кварцевого стекла и глазурованного слоя с высокой излучательной способностью. Барьерный слой наносится в виде суспензии толщиной от 0,1 до 0,2 мм, плавленный кварц содержит не менее 99,6% SiO<sub>2</sub>. В водной суспензии твердые частицы составляют 80–90% (по массе), размер частиц таков, что не более 1% задерживается ситом №325. После нанесения суспензии на подложку из пористой волокнистой легковесной кварцевой керамики, ее сушат и обжигают в печи. Затем перед нанесением второго слоя покрытия производят обдув образцов воздухом. Глазурованный слой состоит из боросиликатного стекла и излучательного агента. Примерами излучательных агентов являются карбид кремния, оксиды хрома, кобальта и никеля, никель-хромовая шпинель, нитрид кремния, отожженная смесь оксидов железа, кобальта и хрома. Особенно предпочтителен карбид кремния, который обеспечивает излучательную способность от 0,89 до 0,93. Высококремнеземное стекло содержит 94% SiO<sub>2</sub>, остальное – флюсующий агент (примером является стекло F7913, которое содержит: 96,5% SiO<sub>2</sub>, 3,5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Боросиликатные стекла, обычно используемые в излучательном слое, имеют следующий состав:

- 70–87% SiO<sub>2</sub>, 10–20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5% Na<sub>2</sub>O, 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- 80,4% SiO<sub>2</sub>, 13,3% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,3% Na<sub>2</sub>O, 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Такие стекла обычно используют в виде порошка. Высококремнеземное и боросиликатное стекла смешиваются в соотношении от 3:1 до 19:1 (наилучшие результаты – для области от 9:1 до 19:1). Тенденция к образованию волосяных трещин в покрытии возрастает с ростом концентрации боросиликатного стекла. Соотношение «стекло–излучательный агент» находится в области от 50:1 до 4:1, с предпочтительной областью – от 10:1 до 4:1.

Излучательный агент обычно наносится в виде водной суспензии. В качестве суспензирующего агента используется водный раствор метилцеллюлозы (0,5%). Твердое содержимое в суспензии составляет от 10 до 90% (предпочтительно – от 25 до 75%). Излучающий слой толщиной от 23 до 300 мкм наносится в виде кашицы на барьерный слой. После сушки слой обжигается в печи при температурах от 930 до 1370°C, предпочтительно в течение 15 мин. Боросиликатное стекло обеспечивает создание влагонепроницаемого слоя. Описанное покрытие выдерживает термоциклические нагрузки без растрескивания и рекомендовано к применению в качестве покрытия для волокнистой кварцевой изоляции МВКА «Спейс Шаттл».

В патенте США №3955034 описано трехкомпонентное керамическое покрытие для плиток многоразовой теплозащиты «Спейс Шаттл». Сущность изобретения состоит в том, что покрытие состоит из 3 слоев:

- кварцевый барьерный слой;
- излучающий слой, состоящий из высококремнеземного стекла и излучающего агента;
- глазурованный слой толщиной от 2 до 4 мм, состоящий из высококремнеземного стекла и боросиликатного стекла в соотношении от 3:1 до 19:1. Этот патент весьма близок по содержанию патенту №3953646.

В патенте США №3810077 заявлено покрытие, имеющее высокое отношение уровня поглощаемой солнечной радиации к излучательной способности в инфракрасной области спектра. Покрытие состоит из окисленных медных чешуек, полимерной связки и растворителя для связки. Окисление медных чешуек может производиться кислородом воздуха при повышенных температурах как до нанесения покрытия, так и после. Диаметр чешуек не более 150 мкм (предпочтительно от 40 до 100 мкм). Толщина чешуек от 0,25 до 2,5 мкм. Окисление проводят при температурах от 38 до 150°C продолжитель-

ностью от 5 до 60 мин. Состав (в % по массе): 3–8 окисленных медных чешуек; 1–20 полимерных связок и 19–95 растворителя. Отношение  $\alpha_s/\xi$  составляет от 1,8 до 2,60 (где  $\alpha_s$  – коэффициент отражения солнечной радиации;  $\xi$  – степень черноты). Изобретение предназначено для космических кораблей и ракет в целях контроля теплового баланса.

В патенте США №4046348 описан метод нанесения покрытия из плавленного кварца на подложку из термостойкого неметаллического материала. Высокотемпературная плазма дугового разряда испускается в направлении подложки. Частицы материала, состоящего из кристаллического кварца, подаются в плазму, где они плавятся и входят в состав плазмы. Такой метод позволяет формировать сплошное покрытие, прочно сцепленное с подложкой на термостойких неметаллических материалах.

Описанные выше покрытия не удовлетворяли многим из предъявляемых к ним требованиям. Они либо вспенивались, либо загрязняли кварцевую подложку, либо требовали высокой температуры формирования, вызывавшей усадку материала, либо уменьшали со временем степень черноты. В итоге для МВКА «Спейс Шаттл» в качестве основы было выбрано покрытие на основе реакционноотверждаемого стекла, состоящее из трех слоев: грунтового на основе плавленного кварца, промежуточного (излучающего) из тетраборида кремния и глазуровочного (внешнего) из реакционноотверждаемого боросиликатного стекла. В качестве пигмента применен тетраборид кремния, который при окислении образует боросиликатное стекло. Данное покрытие соответствовало предъявляемым требованиям. Положительные результаты были получены также при введении в состав покрытия боросиликатного стекла и борид кремния. Удалось получить бóльшую стабильность покрытия при высокой температуре, уменьшить склонность к кристаллизации и получить сплошной слой покрытия при умеренных температурах обжига. Введение химически активных добавок в матрицу на основе двухфазной боросиликатной фритты позволило группе американских исследователей (Н.В. Голдштейн, Д.Г. Лейзер и др.) получить реакционноотверждаемое стекло марки RCG, в наибольшей степени отвечающее предъявляемым требованиям. Стабильные свойства покрытия и механизм получения его при сравнительно невысоких температурах обжига (1200°C) объясняют преимуществом образования фазы из оксида бора между высокосиликатными фазами, что связано с уменьшением содержания кислорода в стекле вследствие химических реакций восстановления. В покрытии RCG в химических реакциях участвуют активная боросиликатная фритта и борид кремния, который одновременно обеспечивает получение высокой излучательной способности покрытия. Преимущества борид кремния особенно явно проявляются на фоне недостатков дру-

гих компонентов, испытанных с целью получения степени черноты покрытия  $>0,8$  при  $1260^{\circ}\text{C}$ . Испытания карбидов в качестве активной добавки к боросиликатному стеклу показали, что при температуре  $1250^{\circ}\text{C}$  происходит не только взаимодействие карбидов со стеклом, но и окисление этой добавки. В результате окисления образуются газы (оксид и диоксид углерода), вспучивающие покрытие. Использование оксидов хрома, кобальта, железа, гафния, никеля и других в качестве излучающих компонентов покрытий оказалось неприемлемым из-за нестабильности их при высокой температуре в газовом потоке и загрязнения высокочистого волокна из кварцевого стекла, используемого в теплоизоляционном материале подложки. Эти компоненты инициировали интенсивную кристаллизацию стекла в зоне контакта покрытия с подложкой.

Другой проблемой было создание приемлемой для массового производства технологии приготовления и нанесения покрытий. В этой проблеме можно выделить два главных аспекта – зависимость параметров технологического процесса получения покрытия от свойств материала подложки и особые требования к оборудованию для получения покрытия. Для иллюстрации последнего отметим, что для решения проблемы обжига покрытий для МВКА «Спейс Шаттл» фирмой «Ипсен» была разработана специальная печь с роликовым подом и футеровкой из керамического волокна [14, 15].

«Черное» покрытие для теплозащитных плиток орбитального корабля «Буран» наряду с заданными тактико-техническими характеристиками должно противодействовать множеству «повреждающих» факторов и удовлетворять следующим основным требованиям в процессе эксплуатации и обеспечивать:

- эрозионную стойкость плиток;
- влагозащиту плиток;
- термохимическую устойчивость при  $1250^{\circ}\text{C}$ ;
- термостойкость;
- степень черноты  $>0,8$ ;
- отношение коэффициента поглощения солнечной радиации к степени черноты не более 0,4 (для «белых» покрытий);
- низкую каталитичность по отношению к атомам азота и кислорода;
- газоплотность;
- устойчивость во всеклиматических условиях;
- механическую прочность при растяжении – не менее 40 МПа;
- ударо- и морозостойкость;
- микологическую устойчивость;

- акустическую стойкость – не менее 155 Дб;
- вибро- и вакуумную стойкость;
- радиационную стойкость;
- нетоксичность;
- совместимость с материалами кварцевой плитки и «гибкой» теплозащиты;
- коррозионную стойкость;
- топливостойкость;
- стойкость к пылевой и дождевой эрозии;
- устойчивость к окислению;
- ремонтоспособность;
- технологичность.

Для получения покрытий была выбрана шликерно-обжиговая технология. К основным этапам этой технологии относятся приготовление в качестве исходного продукта гидросуспензии (шликера) на основе силикатного стекла и специальных добавок, нанесение гидросуспензии на защищаемую поверхность изделия, сушка шликерного слоя и последующий обжиг его путем нагрева изделия при заданной температуре.

При разработке покрытий по шликерно-обжиговой технологии для многоразовой плиточной теплозащиты ОК «Буран» требовалось решить следующие проблемы:

- нанести покрытие на очень пористый материал (пористость 93%);
- провести обжиг покрытия без повреждения фазового состава и формы плитки из материалов ТЗМК-10 и ТЗМК-25;
- в результате обжига получить тонкое, прочное, эрозионностойкое, сплошное (влагозащитное), легкое, «черное» с низким значением константы скорости каталитической рекомбинации атомов азота и кислорода терморегулирующее покрытие, при этом необходимо было обеспечить работоспособность покрытия и всего теплозащитного элемента (ТЗЭ) при температуре 1250°С в течение 105 циклов (20→1250→20°С по 20 мин каждый).

Первую проблему удалось решить благодаря тщательному подбору гранулометрического состава, вязкости и реологических свойств шликера на основе кварцевого стекла, специальной подготовки поверхности плитки (затирки, шпатлевки и т. п.), а также применив двухстадийную сушку – на воздухе и в сушильном шкафу при температуре не выше 90°С. Обжиг этого «грунтового» покрытия обеспечил получение достаточно плотной и прочной поверхности плитки, на которую стало возможным нанести внешнее покрытие с регламентированной степенью пропитки грунтового слоя.

Вторая проблема оказалась взаимосвязанной с третьей проблемой и весьма схожей с проблемой повышения рабочих температур жаростойких стеклоэмалей, применяемых для защиты деталей газотурбинных двигателей из хромоникелевых сталей и жаропрочных сплавов. Многолетний опыт показал, что температура обжига стеклоэмали должна быть на 200–300°C выше рабочей температуры эмали. Например, для получения эмали на рабочую температуру 1200°C необходимо проводить обжиг при 1400–1500°C. Однако подобный обжиг недопустим из-за разупрочнения и плавления жаропрочных никелевых сплавов. Максимальная температура обжига стеклоэмалей на деталях из указанных сплавов не должна превышать 1200–1250°C, а температура длительной эксплуатации: 1000°C. Температуры обжига и эксплуатации покрытий типа тугоплавких эмалей в значительной мере определяются температурной зависимостью вязкости исходной фритты, стекла. Низкая вязкость фритты при температуре обжига эмали способствует получению сплошного глянцевого слоя, прочно закрепленного на металле. Достаточно высокая вязкость эмали при рабочих температурах обеспечивает возможность ее надежной эксплуатации в высокоскоростном газовом потоке.

С целью повышения рабочих температур покрытий, получаемых по шликерно-обжиговой технологии, и обеспечения их работоспособности при 1250°C в ВИАМ разработаны реакционноотверждаемые покрытия.

По технологической схеме реакционного отверждения получают ряд известных покрытий типа ЭВТ, ЭВ и других, которые разработаны в ВИАМ и применяются в промышленности для защиты деталей из хромоникелевых сталей, титановых сплавов, а также неметаллических материалов [16–20]. В покрытиях этого типа химические реакции осуществляются путем взаимодействия с матричным стеклом специальных добавок. В качестве добавок используют силициды, бориды, металлы и неметаллы, обладающие большим сродством к кислороду и т. п. компоненты. Эффективным направлением повышения реакционной способности компонентов, входящих в состав реакционноотверждаемых покрытий, является активирование поверхности частичек этих компонентов. Рассмотрим, например, схему процесса реакционного отверждения покрытий активированными частицами дисилицида молибдена.

При обжиге эмали в отсутствие борированного дисилицида молибдена частицы тугоплавкой фритты не образуют высококачественного защитного слоя из-за высокой вязкости фритты. Для получения покрытия готовят смесь порошков дисилицида молибдена и бора, которую подвергают нагреву в безокислительной среде. В результате диффузионного процесса поверхность частиц дисилицида молибдена насыщается бо-

ром, образуется двухфазная система «дисилицид молибдена–бор». Приготовленную смесь из тугоплавкой эмалевой фритты и борированного дисилицида молибдена наносят тонким слоем на поверхность металла и обжигают.

При обжиге покрытия борированные частички дисилицида молибдена окисляются кислородом атмосферы печи. На их поверхности формируется жидкая фаза из борного ангидрида. Одновременно идет окисление кремния с образованием его диоксида. Наружные слои жидкой пленки борного ангидрида вступают в реакцию с частицами тугоплавкой фритты, а внутренние – взаимодействуют с диоксидом кремния. В результате реакций внутренние слои этой пленки обогащаются диоксидом кремния. Образуется боросиликатное стекло, которое прочно закрепляется на дисилициде молибдена, защищает его от дальнейшего окисления, предупреждает развитие процесса «силицидной чумы». Внешние слои пленки борного ангидрида сплавляются с частицами тугоплавкой фритты, что приводит к получению высоковязкого боросиликатного промежуточного слоя, скрепляющего частицы фритты и дисилицида молибдена. Итогом этих процессов является формирование при умеренных температурах сплошного тугоплавкого покрытия. Покрытия этого типа исследовались применительно к защите ниобия. Испытания образцов ниобия с защитным двухслойным покрытием, состоящим из борированного дисилицида молибдена и тугоплавкой эмали, показали, что жаростойкость образцов возросла в 6–8 раз по сравнению с жаростойкостью традиционных силицидных покрытий и тугоплавкой эмали.

Реакционноотверждаемые покрытия для плиточной теплозащиты ОК «Буран» получены на основе кварцевых и высококремнеземных стекол и тетраборида кремния. Кварцевые, высококремнеземные и другие силикатные стекла в отличие от металлов не имеют температурной точки плавления. При повышении температуры их вязкость постепенно понижается, а при охлаждении – повышается. В связи с этим обжиг покрытий на плитках из кварцевого волокна регламентировался температурами размягчения и температурной зависимостью вязкости материалов плитки и покрытия. Можно выделить и другие особенности силикатных стекол: они имеют преимущественно ковалентную химическую связь; нануровень строения; ближний порядок упорядоченности структуры. Именно эти особенности обеспечивают возможность применения стекла при высоких и сверхвысоких температурах, высокие химическую стойкость, твердость, эрозионную и коррозионную стойкость, возможность получения сплошных газонепроницаемых покрытий методами шликерно-обжиговой технологии. Небольшая плот-

ность, недефицитность и невысокая стоимость сырья, относительно простая технология получения делают эти материалы конкурентоспособными.

В ВИАМ получили реакционноотверждаемые покрытия, используя химические реакции, результатом которых является формирование сплошного защитного слоя при температурах, близких к рабочей температуре покрытия. В отличие от силикатных эмалей, формирование которых основано на обратимых процессах перехода эмалевой фритты в вязкотекучее состояние при нагреве до температуры обжига и затвердевании при последующем охлаждении, реакционноотверждаемые покрытия после обжига не могут претерпевать обратимые процессы, характерные для стекол. Следовательно, название этих покрытий достаточно точно передает их основную качественную особенность (рис. 1).

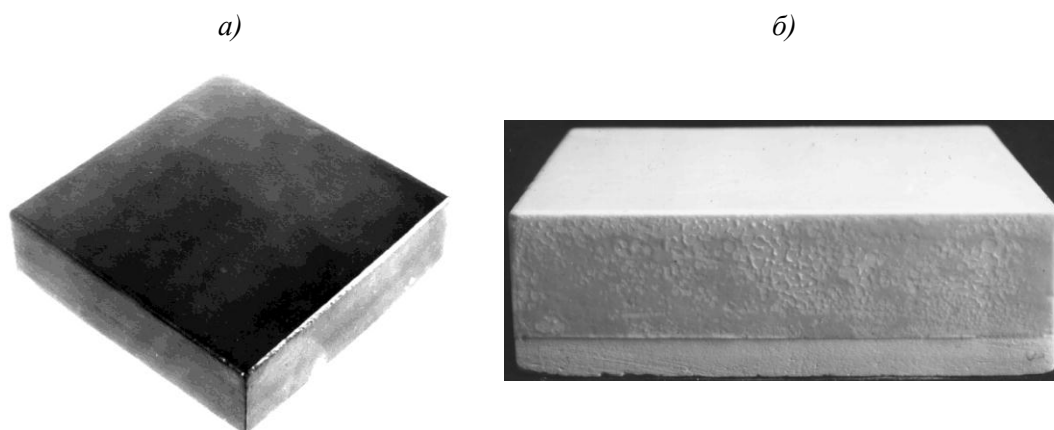


Рисунок 1. Плитка из материала ТЗМК-10 с покрытием ЭВЧ-4М1У-3 (а) и ЭВС-4 (б)

Влияние подложки на параметры процесса получения покрытия также существенно из-за того, что плитки различаются между собой по размеру, форме, условиям аэродинамического нагрева. С учетом уникальности каждой плитки и затруднений, связанных с изготовлением «дублирующих плиток», в технологии получения покрытия необходимо учитывать возможность формирования идентичных защитных слоев на каждой из плиток при одинаковых либо весьма близких параметрах технологического процесса. На гиперзвуковых скоростях полета, когда происходит интенсивный разогрев атмосферных газов при прохождении ударной волны, возможна диссоциация молекул кислорода и азота с поглощением огромной доли энергии потока. При этом на наиболее напряженных участках траектории спуска ОК в атмосфере Земли атомы азота и кислорода успевают достигнуть поверхности корабля и не рекомбинироваться в газовой фазе. Если же рекомбинация происходит на поверхности высококаталитического покры-



Для формирования эрозионностойких реакционноотверждаемых терморегулирующих покрытий использовали три типа химических реакций: окисления-восстановления, стеклообразования и спекания. В реакциях окисления-восстановления исходных компонентов покрытий могут участвовать, например, атмосферный кислород, кремний, бор, бориды, силициды типа  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{SiB}_4$ . Особый интерес представляют процессы образования новых структурных форм из бескислородных соединений и оксидов, имеющих один, два и даже три одинаковых элемента-стеклообразователя – к ним относятся прежде всего кремний и бор. При разработке эрозионностойких покрытий для плиточной теплозащиты МКС «Буран» автором совместно с сотрудниками создана технология получения и изготовлены опытные партии тетраборида ( $\text{SiB}_4$ ) и гексаборида ( $\text{SiB}_6$ ) кремния. Применение этих соединений в «черных» покрытиях обеспечило не только весьма высокую степень черноты ( $>0,9$ ), низкие каталитические характеристики поверхности многоразового космического корабля, но и за счет окситермических реакций борсида кремния с матричным высококремнеземным стеклом весьма высокую термостойкость, термостабильность, а также формирование огненно-полированной поверхности плиток с высоким аэродинамическим качеством. Возможность получения столь высоких характеристик покрытия объясняется, по мнению автора, формированием уникальной структуры материала в результате химических реакций между кислородом атмосферы, борсидами кремния и матричным высококремнеземным стеклом. При этом важнейшее значение имеет образование уникальной химической связи между оксидной и бескислородной составляющими вещества покрытия (рис. 2). В результате покрытие, вероятно, работает как вязкоупругое тело, что обеспечивает высокие термостойкость и термоупругость (рис. 3).

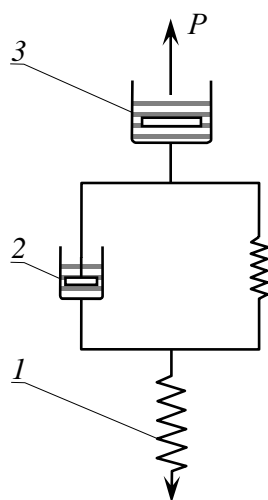


Рисунок 3. Модель вязкоупругого тела:  
1 – упругий элемент; 2 – неупругий элемент; 3 – вязкий элемент

Интересная тенденция замечена при испытаниях на термостойкость. Образцы реакционноотверждаемых покрытий оказались более термостойкими, чем образцы высококремнеземных тугоплавких эмалей и покрытий из кварцевого стекла, ТКЛР которых был в 1,5–2 раза меньше, чем у реакционноотверждаемых покрытий. Этот факт объясняется принципиально разными механизмами работы реакционноотверждаемых покрытий (по сравнению с эмалью) при резких температурных перепадах.

Для неметаллических подложек, отличающихся очень низкой теплопроводностью и повышенной усадкой, рассматривались различные механизмы снижения напряжений. По одному из таких механизмов покрытие вызывает деформацию подложки при температурах, при которых термоупругие напряжения в покрытии уже малы из-за его затвердевания. В результате опасные растягивающие напряжения воспринимаются подложкой, а компенсируются деформацией, которая может приводить к усадкам. По другому механизму устойчивость покрытий при резком охлаждении объясняется сменой растягивающих напряжений в покрытии на сжимающие. Изменение знака напряжений может иметь место в том случае, если ТКЛР покрытия больше, чем у подложки, и если подложка остывает намного медленнее покрытия, которое очень быстро затвердевает. В этом случае реализуется процесс, подобный проходящему при закалке стекла.

### **Заключение**

Формирование и свойства реакционноотверждаемых покрытий для плиточной теплозащиты на основе супертонкого кварцевого волокна определяются следующими основными факторами:

- химическим составом исходных компонентов;
- чистотой исходных компонентов (составом и количеством примесей);
- гранулометрическим составом исходных порошков и их смесей;
- сродством к кислороду компонентов покрытий;
- реакционной способностью исходных компонентов покрытий и продуктов реакций этих компонентов с кислородом печной атмосферы и между собой;
- совместимостью компонентов исходных смесей и продуктов реакций;
- количеством и свойствами жидкой фазы (при формировании покрытий) и стеклофазы;
- составом и свойствами защищаемой подложки;

- параметрами процесса нанесения полидисперсных гидросуспензий (давление воздуха при напылении, вязкость гидросуспензий, температурно-временные параметры сушки, степень расслоения и др.);
- температурно-временными параметрами обжига и охлаждения после обжига покрытий;
- процессами взаимодействия на границах покрытия и подложки;
- точным соблюдением технологии, отличающейся малыми допусками на величину отклонений контролируемых параметров;
- необходимостью применения робототехники, механизации технологических процессов для обеспечения воспроизводимости и точности выполнения операций;
- выполнением специальных требований к оборудованию, оснастке и т. п. для устранения возможного влияния на точность соблюдения технологического процесса.

Исследование особенностей покрытий для плиток многоразовой теплозащиты показывает, что наряду с некоторыми общими признаками, типичными, например, для силикатных эмалей, защитных технологических, лакокрасочных, плазменных и некоторых других высокотемпературных покрытий, реакционноотверждаемые покрытия отличаются принципиальной новизной по химическому составу и оригинальными свойствами [16–28].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 60–70.
3. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 19–36.
4. Кондрашов Э.К., Козлова А.А., Малова Н.Е. Исследование кинетики отверждения фторполиуретановых эмалей алифатическими полиизоцианатами различных типов //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 48–49.
5. Нефедов Н.И., Семенова Л.В. Тенденции развития в области конформных покрытий для влагозащиты и электроизоляции плат печатного монтажа и элементов ра-

- диоэлектронной аппаратуры //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 50–52.
6. Banas R., Gzowski E.R., Larsen W.T. Processing aspects of the Space Shuttle orbiter's ceramic reusable surface insulation //Cer. Eng. & Sci. Proc. 1983. №7–8. V. 4. P. 591–610.
  7. Larson H.K. et al. Environmental testing for evolution of Space Shuttle thermal protection materials and systems /NASA TM X-2273. 1973. P. 301–333.
  8. Freedom J.F. Coating development of Martin Marietta's reusable surface insulation (MAR-SI) for Space Shuttle applications /In: 18-th National SAMPE symposium and exhibition «New-horizons in materials and processing». 1973. P. 457–470.
  9. Garofalini S.H., Banas R., Creedon J. Development of high viscosity coatings for advanced Space Shuttle applications /In: Proceedings of 11-th National SAMPE technical conference, Boston. 1979. P. 114–124.
  10. Reaction cured glass and glass coatings: pat. 4093771 USA; publ. 06.07.1978.
  11. Three-component ceramic coating for silica insulation: pat. 3955034 USA; publ. 04.05.1976.
  12. Goulard R.J. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer //Jet Propulsion. 1958. V. 28. №11. P. 737–745.
  13. Goldstein H.B. et al. Reaction cured borosilicate glass coatings for low-density fibrous insulation /In: Plenum Press «Borate glasses. Structure, properties, application». N.-Y. 1978. P. 623–634.
  14. Goulard R.J. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer //Jet Propulsion. 1958. V. 28. №11. P. 734–745.
  15. Rakich J.V. Results of a flight experiment of the catalytic efficiency of the Space Shuttle heat shield //AIAA Paper. 1982. №944.
  16. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение. 1984. 255 с.
  17. Берсенев А.Ю., Ряховская З.И., Семенова Е.В. и др. Высокоэффективные эрозийноустойчивые покрытия для теплозащитных материалов авиационно-космической техники /В сб. трудов первой Международной авиакосмич. конф. «Человек–Земля–Космос». М.: Российская инженерная академия. 1995. Т. 5. С. 235–240.
  18. Шалин Р.Е., Солнцев С.С., Берсенев А.Ю. Исследование свойств покрытий плиточной теплозащиты для воздушно-космических летательных аппаратов /В сб. трудов первой Международной авиакосмич. конф. «Человек–Земля–Космос». М.: Российская инженерная академия. 1995. Т. 5. С. 240–249.

19. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Исаева Н.В., Швагирева В.В. Применение стеклокерамических материалов и покрытий в авиакосмической технике /В сб. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002. Юбилейный науч.-технич. сб. М: ВИАМ–МИСИС. 2002. С. 137–150.
20. Solntsev St.S. High-Temperature Composite Materials and Coatings on the Basis of Glass and Ceramics for Aerospace Technics //Russian Journal of General Chemistry. 2011. V. 81. №5. P. 992–1000.
21. Розененкова В.А., Солнцев Ст.С., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Покрытия для градиентных высокотемпературных теплозащитных материалов //Стекло и керамика. 2013. №1. С. 29–33.
22. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.Г. Теплозащитный материал на основе керамических армирующих наполнителей //Стекло и керамика. 2012. №4. С. 22–25.
23. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 359–368.
24. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Защитные технологические покрытия для термической обработки высокопрочных сталей типа ВКС //Стекло и керамика. 2011. №10. С. 28–30.
25. Солнцев Ст.С. Защитные покрытия металлов при нагреве: Справочное пособ. 2-е изд. М.: Либроком. 2009. 248 с.
26. Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 12–19.
27. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Каримбаев Т.Д., Даньшин К.А. Квазипластичные высокотемпературные углеродкерамические нанокompозиты для «горячих» деталей авиационных двигателей /В сб. материалов конф. «Авиадвигатели 21 века». М.: ЦИАМ. 2010. С. 722–724.
28. Solntsev St.S., Rosenenkova V.A., Mironova N.A., Gavrilov S.V. SiC–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–SiO<sub>2</sub> high-temperature coatings for metal fiber sealing materials //Glass and Ceramics. 2011. V. 68. №5. P. 194–197.

#### References list

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of the development of materials and tech-

- nologies of their processing for the period until 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Kablov E.N., Mubojadzhjan S.A. Zharostojkie i teplozashhitnye pokrytija dlja lopatok turbiny vysokogo davlenija perspektivnyh GTD [Heat-resistant and heat-shielding coverings for shovels of the turbine of a high pressure of perspective GTD] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 60–70.
  3. Ospennikova O.G. Strategija razvitija zharoprochnyh splavov i stalej special'nogo naznachenija, zashhitnyh i teplozashhitnyh pokrytij [Strategy of development of heat resisting alloys and staly special purpose, protective and heat-shielding coverings] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 19–36.
  4. Kondrashov Je.K., Kozlova A.A., Malova N.E. Issledovanie kinetiki otverzhenija ftorpoliuretanovykh jemalej alifaticeskimi poliizocianatami razlichnyh tipov [Research of kinetics of an otverzheniye ftorpoliuretanovykh of enamels aliphatic polyisocyanates of various types] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №1. S. 48–49.
  5. Nefedov N.I., Semenova L.V. Tendencii razvitija v oblasti konformnyh pokrytij dlja vlagozashhity i jelektroizoljicii plat pechatnogo montazha i jelementov radiojelektronnoj apparatury [Development tendencies in the field of conformal coverings for moisture protection and electrical insulation of payments of printed circuit wiring and elements of the radio-electronic equipment] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №1. S. 50–52.
  6. Banas R., Gzowski E.R., Larsen W.T. Processing aspects of the Space Shuttle ofbitefs ceramic reusable surface insulation //Cer. Eng. & Sci. Proc. 1983. №7–8. V. 4. P. 591–610.
  7. Larson H.K. at al. Environmental testing for evolution of Space Shuttle thermal protection materials and systems /NASA TM X-2273. 1973. P. 301–333.
  8. Freedom J.F. Coating development of Martin Marietta's reusable surface insulation (MAR-SI) for Space Shuttle applications /In: 18-th National SAMPE symposium and exhibition «New-horizons in materials and processing». 1973. P. 457–470.
  9. Garofalini S.H., Banas R., Creedon J. Development of high viscosity coatings for advanced Space Shuttle applications /In: Proceedings of 11-th National SAMPE technical conference. Boston. 1979. P. 114–124.
  10. Reaction cured glass and glass coatings: pat. 4093771 USA; opubl. 06.07.1978.
  11. Three-component ceramic coating for silica insulation: pat. 3955034 USA; opubl. 04.05.1976.

12. Goulard R.J. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer //Jet Propulsion. 1958. V. 28. №11. P. 737–745.
13. Goldstein N.V. et al. Reaction cured borosilicate glass coatings for low-density fibrous insulation /In: Plenum Press «Borate glasses. Structure, properties, application». N.-Y. 1978. P. 623–634.
14. Goulard R.J. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer //Jet Propulsion. 1958. V. 28. №11. P. 734–745.
15. Rakich J.V. Results of a flight experiment of the catalytic efficiency of the Space Shuttle heat shield //AIAA Paper. 1982. №944.
16. Solncev C.C. Zashhitnye tehnologicheskie pokrytija i tugoplavkie jemali [Protective technological coverings and refractory enamels]. M.: Mashinostroenie. 1984. 255 s.
17. Bersenev A.Ju., Rjahovskaja Z.I., Semenova E.V. i dr. Vysokojeffektivnye jerozionnostojkie pokrytija dlja teplozashhitnyh materialov aviacionno-kosmicheskoy tehniki [Highly effective erosion-resistant coverings for heat-shielding materials of aerospace equipment] /V sb. trudov pervoj Mezhdunarodnoj aviakosmich. konf. «Chelovek–Zemlja–Kosmos». M.: Rossijskaja inzhenernaja akademija 1995. T. 5. S. 235–240.
18. Shalin R.E., Solncev S.S., Bersenev A.Ju. Issledovanie svojstv pokrytij plitochnoj teplozashhity dlja vozdushno-kosmicheskikh letatel'nyh apparatov [Research of properties of coverings of a tiled heat-shielding for aerospace aircraft] /V sb. trudov pervoj Mezhdunarodnoj aviakosmich. konf. «Chelovek–Zemlja–Kosmos». M.: Rossijskaja inzhenernaja akademija 1995. T. 5. S. 240–249.
19. Solncev S.S., Rozenenkova V.A., Isaeva N.V., Shvagireva V.V. Primenenie steklokeramicheskikh materialov i pokrytij v aviakosmicheskoy tehnike [Application of glass-ceramic materials and coverings in aerospace equipment] /V sb. Aviacionnye materialy. Izbrannye trudy «VIAM» 1932–2002. Jubilejnyj nauch.-tehnič. sb. M: VIAM–MISIS. 2002. S. 137–150.
20. Solntsev St.S. High-Temperature Composite Materials and Coatings on the Basis of Glass and Ceramics for Aerospace Technics //Russian Journal of General Chemistry. 2011. V. 81. №5. P. 992–1000.
21. Rozenenkova V.A., Solncev St.S., Mironova N.A., Gavrilov S.V. Pokrytija dlja gradientnyh vysokotemperaturnyh teplozashhitnyh materialov [Coverings for gradient high-temperature heat-shielding materials] //Steklo i keramika. 2013. №1. S. 29–33.

22. Solncev St.S., Rozenenkova V.A., Mironova N.A., Gavrilov S.G. Teplozashhitnyj material na osnove keramicheskikh armirujushhih napolnitelej [Heat-shielding material on the basis of ceramic reinforcing fillers] //Steklo i keramika. 2012. №4. S. 22–25.
23. Solncev St.S., Rozenenkova V.A., Mironova N.A. Vysokotemperaturnye steklokeramicheskie pokrytija i kompozicionnye materialy [High-temperature glass-ceramic coverings and composite materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 359–368.
24. Solncev St.S., Rozenenkova V.A., Mironova N.A., Gavrilov S.V. Zashhitnye tehnologicheskie pokrytija dlja termicheskoj obrabotki vysokoprochnyh stalej tipa VKS [Protective technological coverings for heat treatment high-strength staly the VKS type] //Steklo i keramika. 2011. №10. S. 28–30.
25. Solncev St.S. Zashhitnye pokrytija metallov pri nagreve [Sheetings of metals when heating]: Spravochnoe posob. 2-e izd. M.: Librokom. 2009. 248 s.
26. Shhetanov B.V., Ivahnenko Ju.A., Babashov V.G. Teplozashhitnye materialy [Heat-shielding materials] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 12–19.
27. Solncev St.S., Rozenenkova V.A., Karimbaev T.D., Dan'shin K.A. Kvaziplastichnye vysokotemperaturnye uglerodkeramicheskie nanokompozity dlja «gorjachih» detalej aviacionnyh dvigatelej /V sb. materialov konf. «Aviadvigateli 21 veka». M.: CIAM. 2010. S. 722–724.
28. Solntsev St.S., Rosenenkova V.A., Mironova N.A., Gavrilov S.V. SiC–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–SiO<sub>2</sub> high-temperature coatings for metal fiber sealing materials //Glass and Ceramics. 2011. V. 68. №5. P. 194–197.