

УДК 538.911

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ГРАФИТЕ

© 2025 г. В. В. Антипов^а, С. С. Галкин^б, А. С. Гращенко^с,
Д. М. Климов^б, А. Ф. Колесников^б, С. А. Кукушкин^с, *,
А. В. Осипов^с, А. В. Редьков^с, Е. С. Тептеева^б, А. В. Чаплыгин^б

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

^бИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва

^сИнститут Проблем Машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступила в редакцию 31.12.2024 г.

После доработки 04.01.2025 г.

Принята к публикации 04.01.2025 г

В работе предложен и исследован метод формирования термостойких покрытий из карбида кремния на графитовых изделиях. Покрытие формируется путем одновременного протекания нескольких химических реакций между расплавом кремния, монооксидом углерода и приповерхностной области графита при температурах, незначительно превышающих температуру плавления кремния. Сформированное покрытие имеет толщину до нескольких миллиметров, обладает высокой механической прочностью и твердостью. Образцы исследованы различными методами, включая рамановскую спектроскопию, СЭМ. Исследована термическая стойкость полученных покрытий путем испытаний в высокоэнтальпийных дозвуковых потоках воздуха. Показано, что покрытия выдерживают такое воздействие при температурах до 1750°C в течение 30 мин. Выявлены механизмы самовосстановления покрытия под воздействием кислорода при высокой температуре.

Ключевые слова: покрытие, термохимическая стойкость, разрушение, ВЧ-плазмотрон, высокоэнтальпийные дозвуковые потоки воздуха, графит, карбид кремния

DOI: 10.31857/S1026351925030148, EDN: BVKRLW

1. **Введение.** В условиях, когда требования к материалам в аэрокосмической, энергетической и металлургической промышленности постоянно растут, все более актуален поиск материалов, способных выдерживать экстремальные температуры и сохранять свои механические свойства. В этих отраслях одним из ключевых материалов является графит [1, 2], который широко доступен, выдерживает большие температуры, легок в обработке.

Вместе с тем графит обладает и рядом недостатков, связанных с хрупкостью [2], химической реактивностью и др. В связи с этим разработка новых методов нанесения различных защитных покрытий на поверхность графита является весьма актуальной задачей [3–7]. Одним из перспективных материалов для покрытия является карбид кремния (SiC), который обладает рядом уникальных физико-химических свойств, такими как: высокая термическая стабильность, низкий коэффициент теплового расширения, высокая твердость и отличная устойчивость к окислению [8]. Однако, несмотря на эти преимущества, синтез покрытий на основе SiC на поверхности графита очень сложен с технологической точки зрения, что ограничивает его широкое применение в промышленности. Одной из основных проблем является обеспечение адгезии покрытия SiC к графиту. Не менее важным аспектом является минимизация дефектов в покрытии, таких как трещины и поры, которые могут негативно сказаться на его эксплуатационных характеристиках при высоких температурах, особенно при высокотемпературном воздействии при температурах до 1700°C и выше.

Отметим, что покрытия SiC на графите могут быть получены различными методами, включая технологию плазменного напыления при низком давлении [9], химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [10] и иные подходы [11]. Окуни и др. [12] использовали плазменное спекание для такого осаждения и получили композитные слои SiC-графита толщиной в сотни микрон при температурах 1900–2000°C. Ли и др. [13] изучали взаимодействие расплавленной массы кремния с углеродом. Они показали, что поддержание этого взаимодействия в диапазоне температур 1500–1900°C приводит к образованию слоев SiC толщиной до 60 мкм за счет инфильтрации графитовой матрицы кремнием и его последующего превращения в карбид. Характерное время отжига в ходе эксперимента составляло 1–4 ч. В другом исследовании [14] для формирования карбидного покрытия на графите использовался предварительно нанесенный порошок, содержащий кремний и SiC. Авторы показали, что за 2 ч синтеза при температуре 1700°C можно получить композит толщиной до 200–300 мкм. Большое внимание также уделяется синтезу углеродных и кремниевых нанопроволок и волокон, полностью состоящих или покрытых слоем SiC [15–17]. Например, Хайбо и др. [18] получили SiC-покрытия на углеродных волокнах путем нанесения пиролитического графита, а затем отжига в атмосфере SiO.

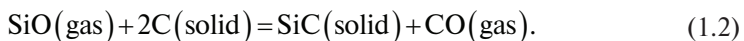
В цикле работ [19, 20] авторами был предложен новый перспективный метод нанесения, позволяющий получать более толстые покрытия с большей скоростью. Идея данного метода возникла на основе метода самосогласованного замещения атомов (MCSA) [21–24] и основывалась на использовании реакции (1.1) для получения SiC:



Суть идеи заключалась в том, что на поверхность изделия, например изделия из графита, наносится слой кремния, а затем при отжиге в атмосфере CO он превращается в SiC. Однако при практическом использовании данного метода выявлены его существенные недостатки. Метод MCSA был разработан для получения высокосовершенных слоев SiC на кремниевой,

монокристаллической подложке. При покрытии кремнием (Si) изделий сложной формы из графита кремний на их поверхности будет осаждаться в виде поликристаллической фазы. После проведения реакции (1.1) и усадки, протекающей в ходе реакции, весь образующийся SiC может легко отслоиться, покрытие будет пористым и не сплошным.

Метод MCSA позволяет получать сплошной эпитаксиальный слой SiC на подложке Si, причем между подложкой и слоем SiC находится ансамбль пор. Созданный таким образом тонкий (как правило, толщины слоев, полученных методом MCSA, лежат в области 20–100 нм [21–24]) слой SiC имеет хорошие перспективы для использования в области микроэлектроники. Однако он не подходит для получения прочного и термостойкого покрытия. Для создания термостойкого покрытия нужен более толстый слой SiC, который был бы прочно связан с поверхностью графита и составлял с ним единое целое. Поэтому при синтезе подобного материала был использован модифицированный метод MCSA. Этот метод был разработан в работе [19]. Он является естественным развитием метода MCSA. При использовании метода [19] вместо кремниевой пластины используется расплав кремния. Для этого графит покрывается кремнием (например, напыляется толстый слой кремния или графит обкладывается кремниевыми пластинами и т.п.). Данная система доводится до температуры плавления Si (1412°C). В момент достижения температурой значения 1412°C в систему подается газ CO и начинается реакция (1.1). Благодаря тому, что кремний расплавляется, он хорошо заполняет поры и пустоты в графите. Образуясь внутри графита, часть газа SiO, являющегося продуктом реакции (1.1), уходит не наружу, а внутрь графита. Этот газ взаимодействует с углеродом, результате чего протекает реакция (1.2):



В процессе протекания реакции (1.2), дополнительно к образованию карбида кремния на поверхности графита, образующегося по реакции (1.1), карбид кремния образуется и внутри графита. Газ CO, выделяющийся в результате реакции (1.2), взаимодействует с оставшимся внутри графита кремнием, не успевшим прореагировать в результате реакции (1.1). Это приводит к тому, что весь или почти весь кремний превращается в карбид кремния. В результате внутри графита формируется сеть “корней” и дендритов SiC, уходящая вглубь графита, обеспечивающая надежную связь покрывающего сверху графит слоя SiC с графитовой матрицей, которая находится внутри прочной, сплошной корки из карбида кремния. Дендриты SiC, образующиеся внутри графита, на микроскопическом уровне усиливают и адгезию слоя SiC [19].

Для конкретного использования в технике, различного рода технологиях и в качестве других приложений для любого вновь созданного материала требуется знать его свойства и параметры. Если механические прочностные свойства разработанного нами материала на основе карбида кремния и графита были исследованы ранее [19, 20], то его термостойкость требует отдельного рассмотрения. Таким образом, целью настоящей работы является исследование термостойкости покрытий из карбида кремния на поверхности графита, полученных методом [19].

2. Методика синтеза и измерений образцов. Для проведения экспериментов использованы образцы из графита марки МПГ-7 диаметром 40 мм. Для нанесения слоя SiC на лицевую сторону образцов использована следующая процедура [19, 20]. На образце перед синтезом была расположена стандартная кремниевая пластина толщиной 600 мкм. Далее образцы графита были нагреты в реакторе до температуры 1470°C для получения расплава кремния на поверхности. При нагреве в камеру реактора подавался газ монооксид углерода (CO) с расходом в 10–20 стандартных литров в час. В процессе синтеза в камере поддерживалось давление 1.35–2.5 мбар. В этих условиях образцы отжигались в течение 3–5 мин. В результате после остужения на поверхности образцов сформировался слой SiC.

Для исследования термической стойкости полученных образцов материала был использован высокочастотный индукционный плазмотрон ВГУ-4 (Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва [25]), позволяющий реализовать необходимые высокотемпературные режимы данного типа [26–28] и имеющий следующие параметры: частота ВЧ-генератора – 1.76 МГц, анодная мощность – 12–76 кВт, давление в барокамере 6 – 1000 гПа, диаметр разрядного канала – 80 мм, расход рабочих газов (воздух, N₂, O₂, CO₂, Ar, органические газы и смеси этих газов) – 1.8–6 г/с, энтальпия на оси потока 4 – 55 МДж/кг. Плазмотрон может работать в дозвуковых и сверхзвуковых режимах с коническими звуковыми соплами с диаметром выходных сечений 50, 40, 30, 16 мм и со щелевыми соплами с размерами выходных сечений 80 × 16, 120 × 9 и 40 × 8 мм. Реализуемые тепловые потоки могут изменяться в пределах от 5 до 2500 Вт/см². На этой установке полученные образцы испытывались в дозвуковых потоках высокоэнтальпийного воздуха при различных условиях.

Испытания проводились в двух режимах: 1) ступенчатого нагрева; 2) постоянной температуры. Во всех экспериментах давление в барокамере установки составляло 50 гПа. В процессе испытаний использовались термовизор “Тандем VS-415U”, пирометр спектрального отношения Mikron M770S, датчики давления “Элемер АИР-20ДА/М2”, датчики плазмотрона ВГУ-4, а также весы ВЛ-124В. Термовизор использовался для регистрации поля температур на лицевой поверхности образцов и обнаружения в процессе испытания возможного появления зон локального перегрева, трещин и очагов разрушения. Помимо этого, для исследования излучательных свойств образцов при нормальных условиях (комнатной температуре), до и после воздействия дозвукового потока высокоэнтальпийного воздуха были использованы рефлектометры Surface Optics ET100 и 410-Solar. Рефлектометр ET100 служил для измерения коэффициента теплового излучения поверхности в спектральном диапазоне от 1.9 до 21 мкм и позволил оценить коэффициенты полусферического теплового излучения ε_n и коэффициенты направленного излучения под углами 20 и 60° (ε_{20} и ε_{60} соответственно). Рефлектометр 410-Solar использовался для измерения коэффициента отражения поверхностей в спектральном диапазоне от 0.33 до 2.5 мкм. На основе полученных значений коэффициента отражения рассчитывался коэффициент полного поглощения солнечного излучения и коэффициент поглощения солнечного излучения в зеркальном

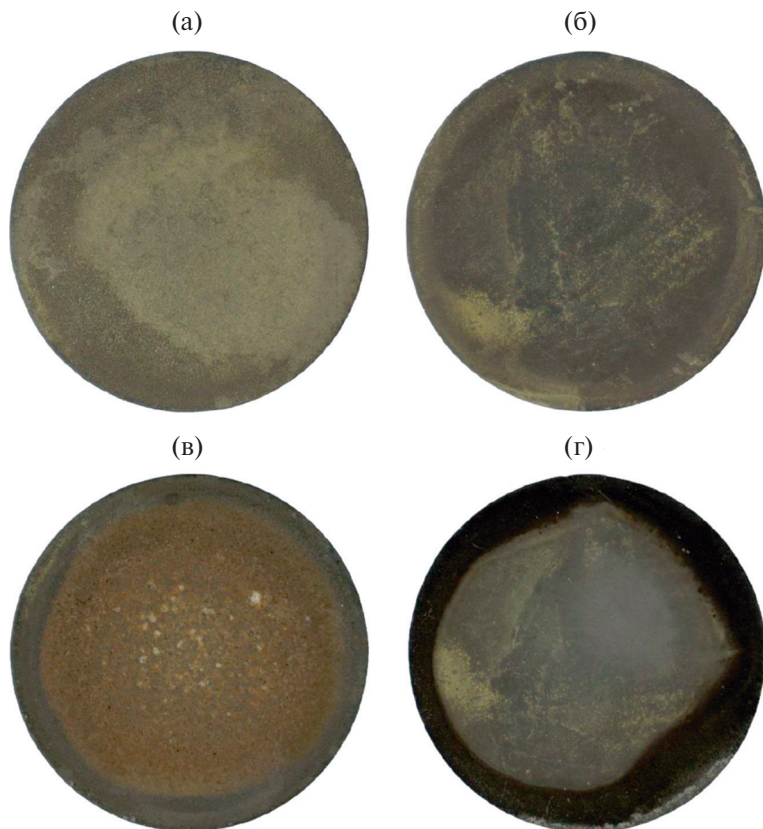


Рис. 1. Фотографии образца №2, (а) и (б) — до испытания, (в) и (г) после испытания. (а) и (в) — лицевая сторона; (б) и (г) — тыльная сторона.

направлении (a_l и a_{tic} соответственно) с поправками на учет спектра солнечного излучения.

Для определения параметров сформированного покрытия до и после воздействия образцы были исследованы методами рамановской спектроскопии с помощью конфокального рамановского микроскопа Witec Alpha 300R, сканирующей электронной микроскопии на установке Zeiss Auriga Laser.

3. Результаты и обсуждение. Режимы испытаний образцов и результаты экспериментов представлены в табл. 1. Далее на примере образца № 2 представлены основные характеристики исследованных образцов. На рис. 1 представлен характерный вид образца до и после воздействия потока диссоциированного воздуха. До испытания лицевая поверхность образца разнотонная, серо-коричневая, гладкая. После испытаний лицевая поверхность образца серо-коричневая, шероховатая в центральной части, со светлыми (почти белыми точками) в зоне воздействия максимальных температур.

На рис. 2 приведены зависимости от времени максимальной температуры на всей поверхности этого образца по данным термовизора (розовая линия),

Таблица 1. Результаты испытаний образцов

Образец	Описание	Режим испытаний	Результат
№ 1	Масса образца до испытания 5.5949 г	<p>Ступенчатый нагрев до 1650°C в дозвуковом потоке диссоциированного воздуха с диаметром струи 80 мм.</p> <p>Расстояние от выходного сечения разрядного канала до образца — 60 мм; продолжительность испытания — 956 с</p>	<p>Образец выдержал воздействие в режиме ступенчатого нагрева с максимальной температурой поверхности ~1670°C.</p> <p>Дальнейшее увеличение температуры поверхности не производилось, поскольку было достигнуто предельное значение мощности ВЧ-генератора плазмотрона.</p> <p>Унос массы составил 1.0598 г</p>
№ 2	<p>Масса образца до испытания 7.0344 г.</p> <p>Толщина образца — 2.943 мм</p>	<p>Ступенчатый нагрев в дозвуковом потоке диссоциированного воздуха, истекающего из сопла с диаметром выходного сечения 40 мм.</p> <p>Расстояние от выходного сечения сопла до поверхности образца — 40 мм; продолжительность испытания — 1439 с</p>	<p>Образец выдержал воздействие с максимальной температурой поверхности ~1750°C.</p> <p>Дальнейшее увеличение температуры поверхности не производилось, поскольку было достигнуто предельное значение мощности ВЧ-генератора плазмотрона.</p> <p>Унос массы составил 0.2325 г. Линейный унос составил 0.01 мм</p>
№ 3	<p>Масса образца до испытания 8.4528 г.</p> <p>Толщина образца 3.28 мм</p>	<p>Ступенчатый нагрев в дозвуковом потоке диссоциированного воздуха, истекающего из сопла с диаметром выходного сечения 30 мм; расстояние от выходного сечения сопла до лицевой поверхности образца 30 мм</p>	<p>Температура начала активного разрушения поверхности образца составила ~1810°C. Подтверждена термическая стойкость материала до указанной границы температур. При извлечении образца из оправки произошло повреждение (разрушение) образца. В связи с этим величины линейного и массового уноса не определялись</p>
№ 4	Масса образца до испытания 11.7209 г.	Режим постоянной температуры поверхности 1750°C в	В процессе испытания образец разрушился. Время выдержки при температуре 1750°C соста-

Окончание табл. 1

Образец	Описание	Режим испытаний	Результат
	Толщина образца 4.9–5.0 мм (профиль поверхности образца искривлен)	дозвуковым потоке диссоциированного воздуха, истекающего из сопла с диаметром выходного сечения 30 мм; расстояние от выходного сечения сопла до лицевой поверхности образца 30 мм	вилло 3303 с. Интенсивный процесс разрушения образца, вероятно, начался с 2872-й секунды испытания. При этом заметные колебания температуры поверхности начались уже с 1300-й секунды испытания. Величины линейного и массового уноса после испытаний не определялись, поскольку произошёл сквозной прогар образца
№ НКТ 336 (№ 2)	Масса образца до испытания 7.2500 г.	Ступенчатый нагрев в дозвуковом потоке диссоциированного воздуха, истекающего из сопла с диаметром выходного сечения 30 мм; расстояние от выходного сечения сопла до лицевой поверхности образца 30 мм	Заданный режим испытания реализован успешно. Температура начала интенсивного разрушения поверхности образца составила 1840°C.
№ 5	Толщина образца 2.992 мм		Унос массы 0.4238 г. Линейный унос 0.329 мм
№ НКТ 333 (№ 1)	Толщина 2.994 мм. Масса до испытания 7.4627 г	Режим постоянной температуры 1700°C в дозвуковом потоке диссоциированного воздуха, истекающего из сопла с диаметром выходного сечения 30 мм; расстояние от выходного сечения сопла до лицевой поверхности образца 30 мм	Заданный режим испытания реализован успешно. Образец № НКТ 333 (№ 1) испытание выдержал. Время испытания при температуре 1700°C составило 1800 с.
№ 6			Унос массы 0.8362 г. Линейный унос 0.053 мм

средней температуры в окрестности критической точки по данным термо-визора (красная линия), цветовой температуры в окрестности критической точки (синяя линия), радиационной температуры в окрестности критической точки (серая линия), а также давления в барокамере (зеленая линия) и мощности ВЧ-генератора плазмотрона по анодному питанию (черная линия). При измерениях температуры лицевой поверхности образца термовизором

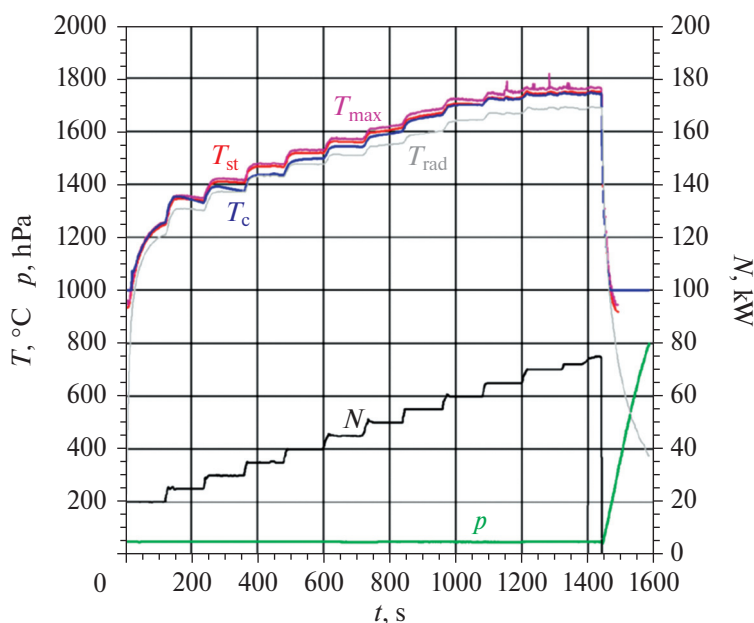


Рис. 2. Зависимости от времени основных параметров работы плазматрона и температур поверхности, измеренных пирометром спектрального отношения, пирометром полного излучения и термовизором в эксперименте с образцом № 2.

использовалось предустановленное значение спектральной излучательной способности 0.8 (на длине волны 0.9 мкм).

На рис. 3 приведены термоизображения образца № 2, зарегистрированные на 261-й, 978-й, 1439-й, последней, секундах испытания. На приведенных термоизображениях видно, что образец прогревался равномерно, зоны локального перегрева отсутствовали.

На рис. 4 представлены зависимости от времени интегральной и спектральной (на длине волны 0.9 мкм) излучательной способности поверхности материала в процессе испытания, а также температуры, из которых они получены. Приведенные значения являются оценочными с учетом грубости применяемого метода измерения (*in situ*).

Рис. 4 показывает, что интегральная излучательная способность в начале эксперимента составляла ~0.85; на 400-й секунде эксперимента (1436°C) достигла максимального значения (близкого к 0.99) и затем снижалась до 0.9 к концу воздействия. Спектральная излучательная способность (на длине волны 0.9 мкм) в начале эксперимента составляла ~0.75; на 400-й секунде эксперимента (1436°C) достигла максимального значения (0.95) и затем монотонно снижалась до 0.82 к концу воздействия.

В табл. 2 приведены результаты исследования излучательных свойств лицевой поверхности образца при нормальных условиях (комнатной температуре), до и после воздействия потока высокоэнтальпийного воздуха, проведенных с помощью приборов Surface Optics ET100 и 410-Solar.

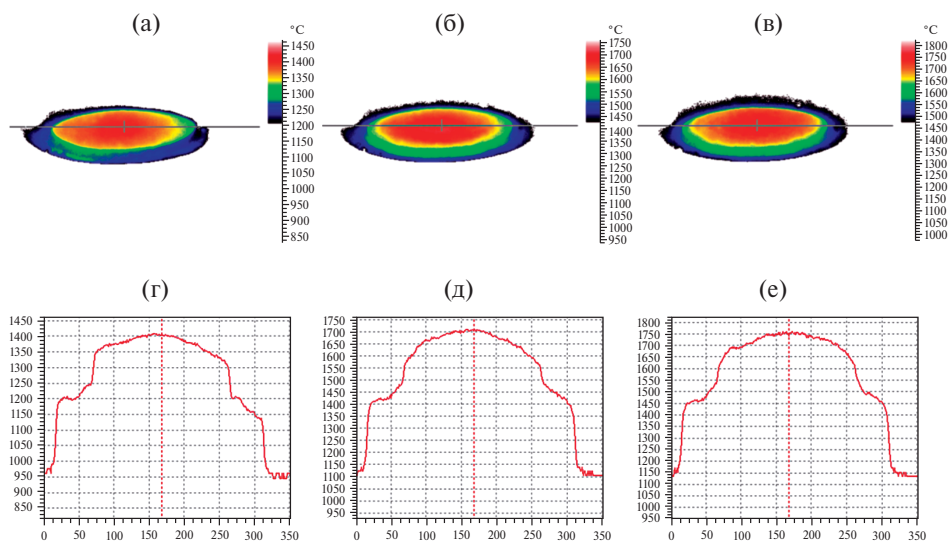


Рис. 3. Термоизображения образца №2 на 261-й (а), 978-й (б) и 1439-й (в) секундах испытания и (г, д, е) – соответствующие профили температуры вдоль линий, отмеченных на рисунках (а, б, в).

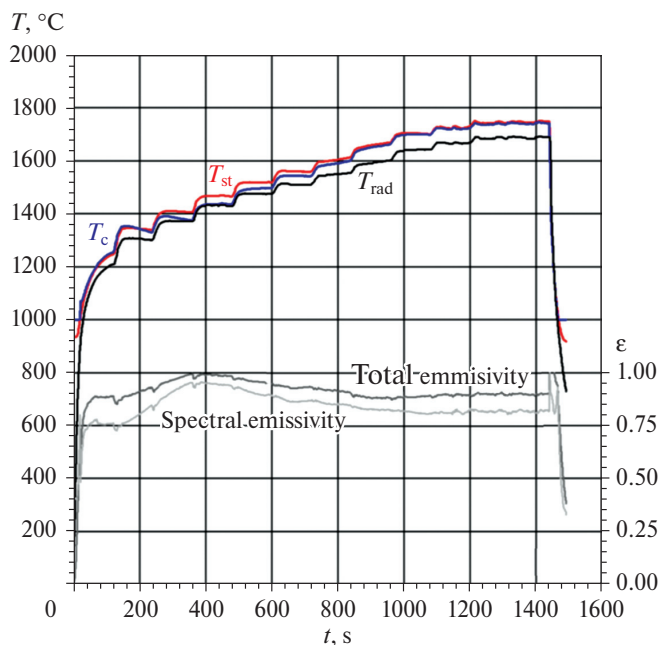


Рис. 4. Зависимости от времени интегральной и спектральной (на длине волны 0.9 мкм) излучательной способности поверхности материала образца № 2 в процессе испытания, а также температуры, из которых они получены.

Таблица 2. Излучательные свойства лицевой поверхности образца № 2 при комнатной температуре до и после воздействия

Образец № 2	ET100			410-Solar		Примечание
	ϵ_{20}	ϵ_{60}	ϵ_H	a_t	a_c	
До воздействия	0.840	0.770	0.790	0.858	0.899	Среднее по 3-м замерам
После воздействия	0.893	0.885	0.836	0.824	0.864	

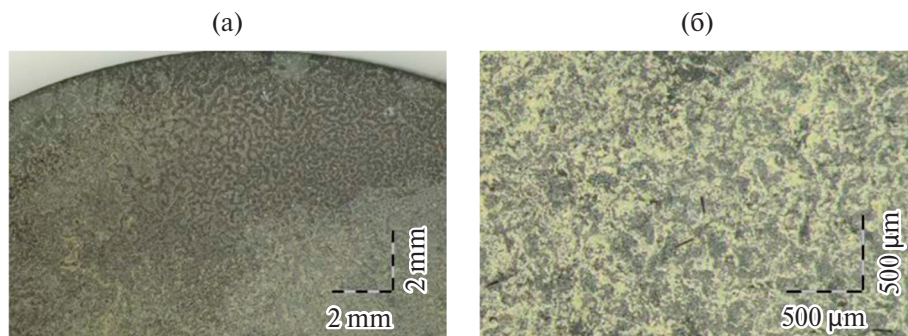


Рис. 5. Фотографии поверхности образца № 2 до воздействия потока высокотемпературного воздуха. а) – край образца при увеличении 1х, б) – середина поверхности образца при увеличении 5х.

На рис. 5 и 6 приведены результаты микроскопического исследования лицевой поверхности образца с применением стереомикроскопа Olympus SZX-7 с диапазоном от 0.8х до 5.6х. Из рисунков видно, что воздействие потока диссоциированного воздуха привело к изменениям микроструктуры поверхности.

Для оценки изменения химического состава до и после обработки образца исследовались методом рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Рамановский сигнал снимался с поверхности образца. Следует отметить, что поскольку покрытие имеет значительную толщину и некоторую неоднородность по составу, то в стяжку возбуждающего пучка попадают области различного состава и в различных пропорциях. Так, при анализе образцов после синтеза покрытия было выявлено, что в некоторых областях происходит неполное преобразование слоя в карбид кремния и остается доля закристаллизованного кремния. На рис. 7а представлены характерные спектры исходного графита до нанесения защитного слоя – 1, спектры после нанесения слоя в различных областях: 2 – где произошло полное преобразование поверхности в карбид кремния, 3 – где произошло неполное преобразование и в приповерхностной области остался кремний. На спектрах 4, 5 представлены спектры подобных областей после испытаний: 4 – спектр области, содержащей кремний, 5 – спектр области из чистого карбида кремния. Спектры содержат как характеристические линии графита [29] (1352, 1583, 2715 обр. см), карбида кремния [30–32] (796, 972 обр. см), кремния (523 обр. см), а также линии 230 и 417 обр. см, которые соответствуют соединению SiO_2 в форме кристобалита [33].

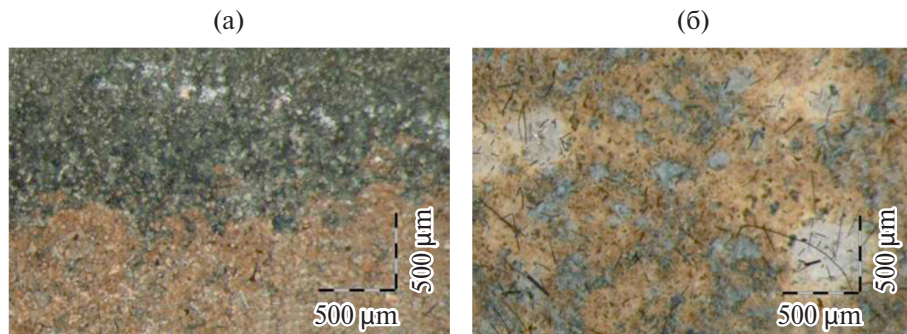


Рис. 6. Фотографии поверхности образца № 2 после воздействия потока высокоэнтальпийного воздуха. а) – край образца при увеличении 5х, б) – середина поверхности образца при увеличении 5х.

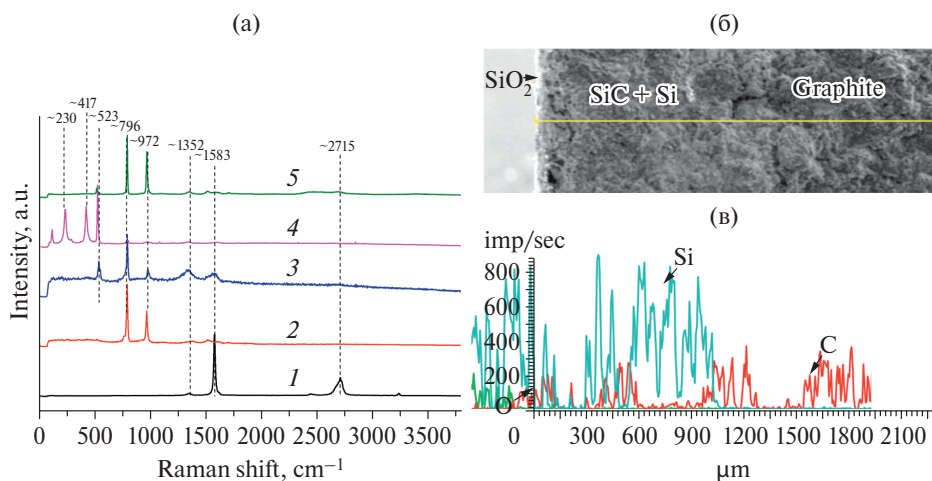


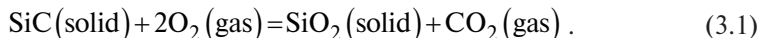
Рис. 7. Рамановские спектры поверхности образца до и после испытания (а), СЭМ-изображение скола образца после испытания (б) и данные по элементному составу, определенные методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS) (в).

На рис. 7б представлено изображение скола образца в области, содержащей SiO_2 и остаточный кремний, после испытания. На рис. 7в приведены данные с датчика энергодисперсионной спектроскопии (EDS) микроскопа об атомном составе образца, снятые вдоль линии на рис. 7б. График 7в наглядно демонстрирует глубину преобразования графита в SiC, которая составляет до 1.4 мм, а также наличие кислорода (являющегося частью соединения кристобалита SiO_2) на глубинах до 290 мкм. Отметим, что поскольку скол образца крайне неровный и при сканировании сигнала вдоль него электронный луч иногда попадает в имеющиеся поры [34], то в некоторых областях рис. 7в сигнал отсутствует.

Из этих результатов следует, что области защитного покрытия, состоящие из чистого карбида кремния, практически не меняют свой состав в процессе

воздействия. Вместе с тем области, обогащенные кремнием, преобразуются в SiO_2 в форме кристобалита.

Отметим, что образование SiO_2 возможно и в результате взаимодействия карбида кремния с кислородом воздуха по реакции [35, 36]:



Эта реакция начинает протекать при температуре выше 800°C . Образующийся SiO_2 в форме кристобалита покрывает SiC и препятствует дальнейшему его окислению. Известно, что кристобалит – высокотемпературная форма кварца. Кристобалит плавится при температуре 1728°C . Выделяющийся в процессе реакции (3.1) CO_2 может реагировать с остаточным кремнием в графите, образуя SiC по реакции:



дополнительно к уже присутствующему в графите слою SiC.

Таким образом, синтезированный новый материал не только получается в результате двух связанных между собой химических реакций (1.1) и (1.2), но и подвергаясь воздействию кислорода воздуха при высокой температуре, в нем могут возникнуть химические процессы (если в графите присутствует остаточный кремний) с участием двух химических реакции (3.1) и (3.2), предохраняющие его от разрушения. Потеря части SiC в результате окисления компенсируется его синтезом из остаточного Si. Можно сказать, что разработанный нами композитный материал, окисляясь и теряя часть своих свойств в результате реакции (3.1), частично “залечивается”.

Заключение. В работе представлен и успешно реализован метод синтеза термостойких покрытий из карбида кремния на графитовых изделиях посредством химической реакции между расплавленным кремнием, монооксидом углерода и графитом. Методология проверена серией экспериментов по нагреву полученных образцов в дозвуковых потоках высокоэнтальпийного воздуха, при этом были изучены свойства полученных покрытий в различных температурных условиях. В частности, исследована равномерность нагрева образцов, их термическая стойкость и антиокислительные свойства, что показало высокую эффективность покрытия в условиях высоких температур. В процессе испытаний установлено, что нагрев образца происходит равномерно, что свидетельствует о том, что материал обладает хорошей теплопроводностью. Кроме того, подробно изучены морфология, структура, химический состав, механические и излучательные свойства поверхности до и после термической обработки. Результаты показали, что синтезированные покрытия обладают высокой однородностью и прочностью, а также сохраняют свои функциональные свойства после длительного воздействия высоких температур. Показано, что в процессе воздействия высокоэнтальпийного дозвукового потока диссоциированного воздуха в приповерхностной области покрытия SiC может формироваться кристобалит. Кроме того, при высокотемпературном воздействии материал частично “самовосстанавливается” путем преобразования остаточного кремния в SiC. Предлагаемый метод нанесения карбида кремния на графитовые изделия может найти широкое применение в различных отраслях, где требуется высокая термостойкость материалов.

В.В. Антипов, А.С. Гращенко, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов и А.В. Редьков выполняли свою часть работы в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в ИПМаш РАН (№ 121112500383-9). Синтез и часть исследований образцов проводились на УНУ “Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок” в ИПМаш РАН. Экспериментальные исследования образцов в ИПМех РАН выполнены на уникальной научной установке РФ “Высокочастотные индукционные плазмотроны ВГУ-3 и ВГУ-4” (<http://www.ckr-rf.ru//usu/441568>). Авторы признательны И.Е. Чистикову за помощь при измерении рамановских спектров образцов SiC/C, Е.В. Убийвовку за помощь СЭМ-измерениях и получении зависимости химического состава образца SiC/C, представленного на рис. 7б, в, И.В. Лукомскому и Ю.К. Рулеву за помощь в проведении испытаний на установке ВГУ-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li J., Dunzik-Gouga M. L., Wang J.* Recent advances in the treatment of irradiated graphite: A review // *Ann. Nucl. Energy*. 2017. V. 110. P. 140–147.
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.06.040>
2. *Chung D.D.L.* Review graphite // *J. Mater. Sci*. 2002. V. 37. P. 1475–1489.
<https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>
3. *Fallahdoost H., Nouri A., Azimi A.* Dual functions of TiC nanoparticles on tribological performance of Al/graphite composites // *J. Phys. Chem. Solids*. 2016. V. 93. P. 137–144.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.02.020>
4. *Py X., Olives R., Mauran S.* Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2001. V. 44. № 14. P. 2727–2737.
[https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(00\)00309-4](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(00)00309-4)
5. *Rozenberg A.S., Sinenko Y.A., Chukanov N.V.* Regularities of pyrolytic boron nitride coating formation on a graphite matrix // *J. Mater. Sci*. 1993. V. 28. P. 5528–5533.
<https://doi.org/10.1007/BF00367825>
6. *Chen Z.B., Bian H., Hu S.P., Song X.G., Niu C.N., Duan X.K.* et al. Surface modification on wetting and vacuum brazing behavior of graphite using AgCu filler metal // *Surf. Coat. Technol*. 2018. V. 348. P. 104–110.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.039>
7. *Cho Y.J., Summerfield A., Davies A., Cheng T.S., Smith E.F., Mellor C.J.* et al. Hexagonal boron nitride tunnel barriers grown on graphite by high temperature molecular beam epitaxy // *Sci. Rep*. 2016. V. 6. P. 34474.
<https://doi.org/10.1038/srep34474>
8. *Fu Q.G., Li H.J., Shi X.H., Li K.Z., Sun G.D.* Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation // *Scr. Mater*. 2005. V. 52. № 9. P. 923–927.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.12.029>
9. *Wang R.Q., Zhu S.Z., Huang H.B., Wang Z.F., Liu Y.B., Ma Z., Qian F.* Low-pressure plasma spraying of ZrB₂-SiC coatings on C/C substrate by adding TaSi₂ // *Surf. Coat. Technol*. 2021. V. 420. P. 127332.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127332>
10. *Liu X.F., Huang Q.Z., Su Z.A., Jiang J.X.* Preparation of SiC coating by chemical vapor reaction // *J. Chin. Ceram. Soc*. 2004. V. 32. № 7. P. 906–910.

11. Kang P., Zhang B., Chen G., Wu G. Synthesis of nanostructured SiC coatings on carbon fibres by in situ reaction sintering with milled powders // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 205. № 2. P. 294–298.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.043>
12. Okuni T., Miyamoto Y., Abe H., Naito M. Joining of silicon carbide and graphite by spark plasma sintering // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 1. P. 1359–1363.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.017>
13. Lee J.E., Kim B.G., Yoon J.Y., Ha M.T., Lee M.H., Kim Y. et al. The role of an SiC interlayer at a graphite–silicon liquid interface in the solution growth of SiC crystals // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 10. P. 11611–11618.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.060>
14. Zhu Q., Qiu X., Ma C. Oxidation resistant SiC coating for graphite materials // *Carbon.* 1999. V. 37. № 9. P. 1475–1484.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00010-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00010-X)
15. Li Y., Wang Q., Fan H., Sang S., Li Y., Zhao L. Synthesis of silicon carbide whiskers using reactive graphite as template // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 1. P. 1481–1488.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.032>
16. Hu L., Zou Y., Li C. H., Liu J. A., Shi Y. S. Preparation of SiC nanowires on graphite paper with silicon powder // *Mater. Lett.* 2020. V. 269. P. 127444.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127444>
17. Al-Rugeishi M.S., Nor R.M., Amin Y.M., Al-Azri K. Direct synthesis of β -silicon carbide nanowires from graphite only without a catalyst // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 497. № 1–2. P. 272–277.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.025>
18. Haibo O., Hejun L., Lehua Q., Zhengjia L., Jian W., Jianfeng W. Synthesis of a silicon carbide coating on carbon fibers by deposition of a layer of pyrolytic carbon and reacting it with silicon monoxide // *Carbon.* 2008. V. 46. № 10. P. 1339–1344.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.05.017>
19. Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A.V. Formation of composite SiC-C coatings on graphite via annealing Si-melt in CO // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 423. P. 127610.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127610>
20. Гращенко А.С., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Редьков А.В. Механические свойства композитного покрытия SiC на графите, полученного методом замещения атомов // *Письма в ЖТФ.* 2021. Т. 47. № 20. С. 7–10.
<https://doi.org/10.21883/PJTf.2021.20.51605.18918>
21. Kukushkin S.A., Osipov A.V., Feoktistov N.A. Synthesis of epitaxial silicon carbide films through the substitution of atoms in the silicon crystal lattice: A review // *Phys. Solid State.* 2014. V. 56. P. 1507–1535.
<https://doi.org/10.1134/S1063783414080137>
22. Kukushkin S.A., Osipov A.V. A new method for the synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon owing to formation of dilatation dipoles // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. № 2. P. 024909.
<https://doi.org/10.1063/1.4773343>
23. Kukushkin S.A., Osipov A.V. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. № 31. P. 313001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001>
24. Kukushkin S.A., Osipov A.V. New method for growing silicon carbide on silicon by solid-phase epitaxy: Model and experiment // *Phys. Solid State.* 2008. V. 50. P. 1238.

- <https://doi.org/10.1134/S1063783408070081>
25. Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. Новые режимы течения и теплообмена плазмы в высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4 // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. № 7. С. 18–18.
26. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Папынов Е.К. и др. Поведение керамического материала $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (45 об. %) в потоке диссоциированного воздуха и анализ спектра излучения пограничного слоя над его поверхностью // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1485–1485.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15110136>
27. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Чаплыгин А.В., Лысенков А.С., Нагорнов И.А. и др. Модификация УНТС состава $\text{HfB}_2\text{-30% SiC}$ графеном (1 об. %) и ее влияние на поведение в сверхзвуковом потоке воздуха // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1314–1325.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21090142>
28. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Чаплыгин А.В., Папынов Е.К., Шичалин О.О. и др. Воздействие сверхзвукового потока азота на керамический материал $\text{Ta}_4\text{HfC}_5\text{-SiC}$ // Журнал неорганической химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 551–559.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602358>
29. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 3. P. 1126–1130.
<https://doi.org/10.1063/1.1674108>
30. Nakashima S., Harima H. Raman investigation of SiC polytypes // Phys. Status Solidi A. 1997. V. 162. № 1. P. 39–64.
[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(199707\)162:1<39::AID-PSSA39>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-396X(199707)162:1<39::AID-PSSA39>3.0.CO;2-L)
31. Кимаев Ю.Э., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Редьков А.В. Новая тригональная (ромбоэдрическая) фаза SiC: abinitio расчеты, симметричный анализ и рамановские спектры // ФТТ. 2018. Вып. 10. С. 2030–2035.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2018.10.46534.107>
32. Perova T.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V. Raman microscopy and imaging of semiconductor films grown on SiC hybrid substrate fabricated by the method of coordinated substitution of atoms on silicon // Handbook of silicon carbide materials and devices / Ed. Z.C. Feng. Boca Raton: CRC Press, 2022. P. 327–372.
<https://doi.org/10.1201/9780429198540>
33. Bates J.B. Raman spectra of α and β cristobalite // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 9. P. 4042–4047.
<https://doi.org/10.1063/1.1678878>
34. Redkov A.V., Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Kotlyar K.P., Likhachev A.I. et al. Studying evolution of the ensemble of micropores in a SiC/Si structure during its growth by the method of atom substitution // Phys. Solid State. 2019. V. 61. P. 299–306.
<https://doi.org/10.1134/S1063783419030272>
35. Anisimov K.S., Malkov A.A., Malygin A.A. Mechanism of thermal oxidation of silicon carbide modified by chromium oxide structures // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. P. 2375–2381.
<https://doi.org/10.1134/S1070363214120032>

36. Горский В.В., Гордеев А.Н., Дудкина Т.И. Аэротермохимическая деструкция карбида кремния, омываемого высокотемпературным потоком воздуха // ТБТ. 2012. Т. 50. Вып. 5. С. 692–699.

HEAT-RESISTANT COATINGS BASED ON SILICON CARBIDE ON GRAPHITE

V. V. Antipov^a, S. S. Galkin^b, A. S. Grashchenko^c, D. M. Klimov^b,
A. F. Kolesnikov^b, S. A. Kukushkin^c, * A. V. Osipov^c, A. V. Red'kov^c,
E. S. Tepseeva^b, A. V. Chaplygin^b

^a*Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia*

^b*Institute for Problems in Mechanics named after A. Yu Ishlinsky RAS, Moscow, Russia*

^c*Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS, St. Petersburg, Russia*

*e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Abstract – A method for forming heat-resistant silicon carbide coatings on graphite products is proposed and investigated. The coating is formed by simultaneous occurrence of several chemical reactions between the silicon melt, carbon monoxide and the near-surface region of graphite at temperatures slightly exceeding the melting point of silicon. The formed coating has a thickness of up to several millimeters, has high mechanical strength and hardness. The samples were examined by various methods, including Raman spectroscopy, SEM. Thermal resistance of the obtained coatings was studied by testing in high-enthalpy subsonic air flows. It was shown that the coatings withstand such exposure at temperatures up to 1750°C for 30 min. Mechanisms of self-healing of the coating under the influence of oxygen at high temperature were revealed.

Keywords: coating, thermochemical resistance, destruction, high-frequency plasmatron, high-enthalpy subsonic air flows, graphite, silicon carbide

REFERENCES

1. Li J., Dunzik-Gouga M. L., Wang J. Recent advances in the treatment of irradiated graphite: A review // *Ann. Nucl. Energy*. 2017. V. 110. P. 140–147.
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.06.040>
2. Chung D.D.L. Review graphite // *J. Mater. Sci*. 2002. V. 37. P. 1475–1489.
<https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>
3. Fallahdoost H., Nouri A., Azimi A. Dual functions of TiC nanoparticles on tribological performance of Al/graphite composites // *J. Phys. Chem. Solids*. 2016. V. 93. P. 137–144.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.02.020>
4. Py X., Olives R., Mauran S. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2001. V. 44. № 14. P. 2727–2737.
[https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(00\)00309-4](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(00)00309-4)

5. Rozenberg A.S., Sinenko Y.A., Chukanov N.V. Regularities of pyrolytic boron nitride coating formation on a graphite matrix // *J. Mater. Sci.* 1993. V. 28. P. 5528–5533. <https://doi.org/10.1007/BF00367825>
6. Chen Z.B., Bian H., Hu S.P., Song X.G., Niu C.N., Duan X.K. et al. Surface modification on wetting and vacuum brazing behavior of graphite using AgCu filler metal // *Surf. Coat. Technol.* 2018. V. 348. P. 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.039>
7. Cho Y.J., Summerfield A., Davies A., Cheng T.S., Smith E.F., Mellor C.J. et al. Hexagonal boron nitride tunnel barriers grown on graphite by high temperature molecular beam epitaxy // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 34474. <https://doi.org/10.1038/srep34474>
8. Fu Q.G., Li H.J., Shi X.H., Li K.Z., Sun G.D. Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation // *Ser. Mater.* 2005. V. 52. № 9. P. 923–927. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.12.029>
9. Wang R.Q., Zhu S.Z., Huang H.B., Wang Z.F., Liu Y.B., Ma Z., Qian F. Low-pressure plasma spraying of ZrB₂-SiC coatings on C/C substrate by adding TaSi₂ // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 420. P. 127332. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127332>
10. Liu X.F., Huang Q.Z., Su Z.A., Jiang J.X. Preparation of SiC coating by chemical vapor reaction // *J. Chin. Ceram. Soc.* 2004. V. 32. № 7. P. 906–910.
11. Kang P., Zhang B., Chen G., Wu G. Synthesis of nanostructured SiC coatings on carbon fibres by in situ reaction sintering with milled powders // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 205. № 2. P. 294–298. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.043>
12. Okuni T., Miyamoto Y., Abe H., Naito M. Joining of silicon carbide and graphite by spark plasma sintering // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 1. P. 1359–1363. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.017>
13. Lee J.E., Kim B.G., Yoon J.Y., Ha M.T., Lee M.H., Kim Y. et al. The role of an SiC interlayer at a graphite–silicon liquid interface in the solution growth of SiC crystals // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 10. P. 11611–11618. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.060>
14. Zhu Q., Qiu X., Ma C. Oxidation resistant SiC coating for graphite materials // *Carbon.* 1999. V. 37. № 9. P. 1475–1484. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00010-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00010-X)
15. Li Y., Wang Q., Fan H., Sang S., Li Y., Zhao L. Synthesis of silicon carbide whiskers using reactive graphite as template // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 1. P. 1481–1488. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.032>
16. Hu L., Zou Y., Li C.H., Liu J.A., Shi Y.S. Preparation of SiC nanowires on graphite paper with silicon powder // *Mater. Lett.* 2020. V. 269. P. 127444. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127444>
17. Al-Ruqeishi M.S., Nor R. M., Amin Y. M., Al-Azri K. Direct synthesis of β -silicon carbide nanowires from graphite only without a catalyst // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 497. № 1–2. P. 272–277. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.025>
18. Haibo O., Hejun L., Lehua Q., Zhengjia L., Jian W., Jianfeng W. Synthesis of a silicon carbide coating on carbon fibers by deposition of a layer of pyrolytic carbon and reacting it with silicon monoxide // *Carbon.* 2008. V. 46. № 10. P. 1339–1344. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.05.017>

19. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A.V.* Formation of composite SiC-C coatings on graphite via annealing Si-melt in CO // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 423. P. 127610.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127610>
20. *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A.V.* Mechanical properties of a SiC composite coating on graphite obtained by the atomic substitution method // *Letters to the Journal of Technical Physics.* 2021. V. 47. No. 20. P. 7–10.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.20.51605.18918> [in Russian].
21. *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Feoktistov N.A.* Synthesis of epitaxial silicon carbide films through the substitution of atoms in the silicon crystal lattice: A review // *Phys. Solid State.* 2014. V. 56. P. 1507–1535.
<https://doi.org/10.1134/S1063783414080137>
22. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* A new method for the synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon owing to formation of dilatation dipoles // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. № 2. P. 024909.
<https://doi.org/10.1063/1.4773343>
23. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. № 31. P. 313001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001>
24. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* New method for growing silicon carbide on silicon by solid-phase epitaxy: Model and experiment // *Phys. Solid State.* 2008. V. 50. P. 1238.
<https://doi.org/10.1134/S1063783408070081>
25. *Gordeev A.N., Kolesnikov A.F.* New modes of plasma flow and heat transfer in the high-frequency induction plasma torch VGU-4 // *Physicochemical kinetics in gas dynamics.* 2008. № 7. P. 18–18. [in Russian].
26. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K. et al.* Behavior of ceramic material HfB₂-SiC (45 vol.%) in a flow of dissociated air and analysis of the emission spectrum of the boundary layer above its surface // *Russ. Journal of Inorganic Chemistry.* 2015. V. 60. No. 11. P. 1485–1485.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15110136> [in Russian].
27. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Chaplygin A.V., Lysenkov A.S., Nagornov I.A. et al.* Modification of UHTC composition HfB₂–30% SiC with graphene (1 vol. %) and its effect on behavior in supersonic air flow // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2021. V. 66. № 9. P. 1314–1325.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21090142> [in Russian].
28. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Chaplygin A.V., Papynov E.K., Shichalin O.O. et al.* Effect of supersonic nitrogen flow on ceramic material Ta₄HfC₅–SiC // *Journal of Inorganic Chemistry.* 2023. V. 68. No. 4. P. 551–559.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602358> [in Russian].
29. *Tuinstra F., Koenig J.L.* Raman spectrum of graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. № 3. P. 1126–1130.
<https://doi.org/10.1063/1.1674108>
30. *Nakashima S., Harima H.* Raman investigation of SiC polytypes // *Phys. Status Solidi A.* 1997. V. 162. № 1. P. 39–64.
[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(199707\)162:1<39::AID-PSSA39>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-396X(199707)162:1<39::AID-PSSA39>3.0.CO;2-L)
31. *Kitaev Yu.E., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A.V.* New trigonal (rhombohedral) phase of SiC: abinitio calculations, symmetry analysis and Raman spectra // *FTT.* 2018. Issue 10. P. 2030–2035.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2018.10.46534.107> [in Russian].

-
32. *Perova T.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Raman microscopy and imaging of semiconductor films grown on SiChybrid substrate fabricated by the method of coordinated substitution of atoms on silicon // Handbook of silicon carbide materials and devices / Ed. Z.C. Feng. Boca Raton: CRC Press, 2022. P. 327–372.
<https://doi.org/10.1201/9780429198540>
 33. *Bates J.B.* Raman spectra of α and β cristobalite // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 9. P. 4042–4047.
<https://doi.org/10.1063/1.1678878>
 34. *Redkov A.V., Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Kotlyar K.P., Likhachev A.I. et al.* Studying evolution of the ensemble of micropores in a SiC/Si structure during its growth by the method of atom substitution // Phys. Solid State. 2019. V. 61. P. 299–306.
<https://doi.org/10.1134/S1063783419030272>
 35. *Anisimov K.S., Malkov A.A., Malygin A.A.* Mechanism of thermal oxidation of silicon carbide modified by chromium oxide structures // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. P. 2375–2381.
<https://doi.org/10.1134/S1070363214120032>
 36. *Gorsky V.V., Gordeev A.N., Dudkina T.I.* Aerothermochemical destruction of silicon carbide washed by a high-temperature air flow // TVT. 2012. V. 50. Issue 5. P. 692–699. [in Russian].