

УДК 621.762

**И. А. Подчерняева\*, О. Н. Григорьев, А. Д. Панасюк,  
Д. В. Юречко**

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
НАН Украины, г. Киев, Украина

\*panavic@ipms.kiev.ua

## **Высокотемпературные лазерные покрытия системы $ZrB_2$ – $MoSi_2$ на графите**

*Получены покрытия системы  $ZrB_2$ – $MoSi_2$  толщиной  $\leq 50$  мкм твердостью 14–15 ГПа на графите путем импульсного лазерного оплавления на воздухе двухслойной порошковой обмазки с подслоями на основе  $ZrB_2$  с добавками  $ZrSi_2$  и  $SiC$ . В зависимости от состава подслоя, контролирующего теплопроводность покрытия, и, соответственно, скорости кристаллизации ванны расплава формируются разные структуры покрытия: эвтектика системы  $ZrSiO_4$ – $SiO_2$  на основе циркона или структура из волокон микронной толщины состава  $Zr(Mo)B_2$ . Перспективой этого направления исследований является совершенствование лазерной технологии нанесения высокотемпературных покрытий с использованием непрерывных лазеров.*

**Ключевые слова:** лазерное покрытие, графит, диборид циркония, дисилицид молибдена, структура, состав.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Центральное место при создании многоразовых летательных аппаратов занимает проблема тепловой защиты [1–3]. В диапазоне температур 1260–1650 °С надежно работают системы тепловой защиты типа “углерод–углерод” по принципу “радиационного охлаждения”. Недостатком материалов этого класса является низкая стойкость к высокотемпературному окислению. Один из вариантов устранения этого недостатка – нанесение покрытий из ультравысокотемпературной керамики (УВТК) на основе диборида циркония с жаростойкими добавками  $SiC$  и  $ZrSi_2$  [4–6]. Перспективность использования в качестве такой добавки дисилицида молибдена  $MoSi_2$  для повышения стойкости материала к высокотемпературной коррозии была показана в работе В. А. Лавренко с соавторами [7]. Было установлено, что в процессе высокотемпературного окисления композиционного материала системы  $ZrB_2$ – $MoSi_2$  формируется слоистая окалина, в которой  $ZrO_2$  образует матрицу в виде игл с включениями  $MoSi_2/Mo_5Si_3$  при наличии тонкой наружной пленки  $MoSi_2$ .

Материалы этого класса наносят на поверхность С–С-подложек различными методами, в том числе с использованием различных вариантов методов газотермического нанесения, включая высокоскоростные газопламенные методы, газофазное осаждение (CVD, PVD), магнетронное распыление и др., а также их комбинации. Использование многослойных и градиентных покрытий позволяет повышать их прочность, трещиностойкость, стойкость к ударным нагрузкам и адгезионную прочность связи с основой, что способствует увеличению стойкости покрытий к высокотемпературной коррозии.

© И. А. ПОДЧЕРНЯЕВА, О. Н. ГРИГОРЬЕВ, А. Д. ПАНАСЮК, Д. В. ЮРЕЧКО, 2016

В недавней работе JinhuaYang с соавторами [8] получен новый класс многофазных керамических покрытий системы  $MB_2$ - $MC$ - $C$  ( $M = Zr, Hf, Ta$ ) путем нанесения порошка  $MB_2$  на пластину графита с последующим нагревом образца в  $Ag$  до температуры 2823 К, соответствующей температуре эвтектики в системе  $MB_2$ - $C$ . Получены обнадеживающие предварительные результаты по высокотемпературному окислению таких покрытий. Возможность формирования покрытий из порошков путем нагрева в высокотемпературной печи может служить основанием использования для этой цели лазерного оплавления (ЛО) порошка УВТК, предварительно нанесенного на поверхность графитового образца. Преимуществом лазерной технологии нанесения покрытий по сравнению с широко используемыми газотермическими методами являются высокие прочность связи с основой и коэффициент использования материала, слабое окисление компонентов, низкая способность к поро- и трещинообразованию [9].

Целью работы было получение на графите покрытий на основе  $ZrB_2$  с добавкой  $MoSi_2$ , сформированных с использованием технологии лазерного оплавления, и изучение структурно-фазовых превращений в процессе их формирования.

#### МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

В качестве модельного материала основы использовали графит марки МПГ. Модифицирование поверхности осуществляли последовательным ЛО порошковых слоев на основе  $ZrB_2$ , предварительно нанесенных на рабочую поверхность образца. Использовали композиционные порошки с размером частиц 3–5 мкм следующих составов (% (по массе)): подслои 1А –  $ZrB_2 + 30 ZrSi_2 + 20 NiCrAl$  и 1В –  $ZrB_2 + 50 SiC$ ; наружный керамический слой 2 –  $ZrB_2 + 20 MoSi_2$ . Схема нанесения слоев представлена на рис. 1. Внутренний слой 1А/1В, примыкающий к основе, получали путем ЛО порошкового слоя состава 1А/1В. Этот слой должен обеспечивать адгезионную связь покрытия с основой и иметь близкий состав с наружным слоем 2. Последний получали путем ЛО порошкового слоя состава 2, предварительно нанесенного на поверхность уже сформированного внутреннего слоя 1А/1В. Различия аддитивной теплопроводности подслоев 1А и 1В обуславливает разную скорость кристаллизации покрытия в процессе ЛО. Это может приводить к формированию покрытий с разной структурой.

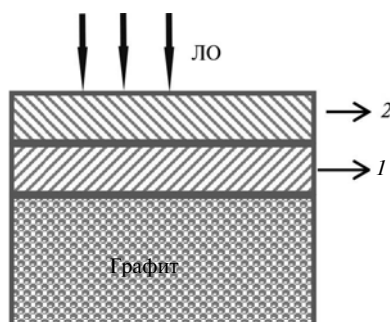


Рис. 1. Схема нанесения лазерного покрытия на графите: 1 – обмазка составов 1А/1В (подвергнута ЛО); 2 – обмазка состава 2 (подвергнута ЛО).

ЛО образца осуществляли на воздухе с использованием импульсного технологического лазера КВАНТ-15 с гауссовским распределением плотности

мощности в пучке в режиме: энергия в импульсе – 4,4/5,2 Дж (для подслоев 1А/1В, соответственно), длительность импульса –  $5 \cdot 10^{-3}$  с, частота импульсов – 10 Гц, диаметр луча – 1,2 мм, коэффициент перекрытия был равен нулю.

Микроструктуру, элементный состав и микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) поверхности изучали на приборе Camebax SX-50, для рентгенофазового анализа (РФА) использовали ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, для количественного локального химического анализа – электронный микроскоп РЭМ-10БИ, для измерения микротвердости – микротвердомер ПМТ-3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Лазерное покрытие с подслоем состава 1А ( $\text{ZrB}_2 + 30 \text{ ZrSi}_2 + 20 \text{ NiCrAl}$ )

Рентгенофазовый анализ поверхности на графите (рис. 2) указывает на формирование композиционного покрытия, в котором основные фазовые составляющие –  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$  и элементы металлической связки (Ni, Cr, Al). Обращает внимание повышенное содержание Al, по-видимому, за счет его массопереноса к поверхности вследствие высокой диффузионной подвижности. Молибден присутствует в виде оксидов в незначительном количестве. Фазовый состав этого покрытия, соответствующий съему информации с глубины 20–30 мкм, отражает сложные физико-химические процессы фазообразования и высокотемпературного окисления компонентов в условиях ЛО на воздухе.

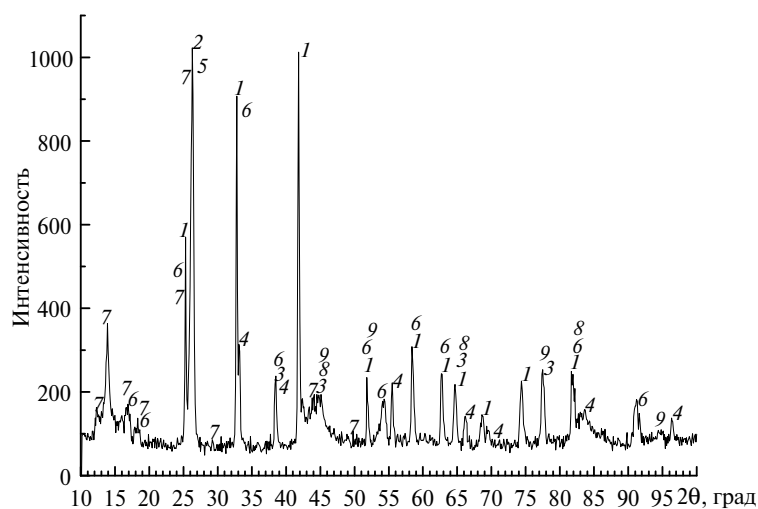


Рис. 2. Дифрактограмма с поверхности лазерного покрытия на графите (подслой 1А):  $\text{ZrB}_2$  (1),  $\text{SiO}_2$  (2), Al (3),  $\text{ZrO}_{1-x}$  (4),  $\text{ZrSiO}_{4-x}$  (5),  $\text{Al}_3\text{Zr}_4$  (6),  $\text{Mo}_{0,75}\text{B}_{0,5}\text{O}_3$  (7), Cr (8), Ni (9).

МРСА-спектры с поверхности покрытия, соответствующие съему информации с глубины ~ 1 мкм (рис. 3), указывают на отличия состава поверхностного слоя от состава более глубоких слоев модифицированного графита (см. рис. 2). Основными элементами поверхности являются Zr, Si и O, также присутствует Mo в очень незначительном количестве. Это свидетельствует об интенсивном окислении тонкого поверхностного слоя с образованием оксидов  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  и испарении оксидов молибдена и бора в процессе высокотемпературного окисления при лазерном оплавлении.

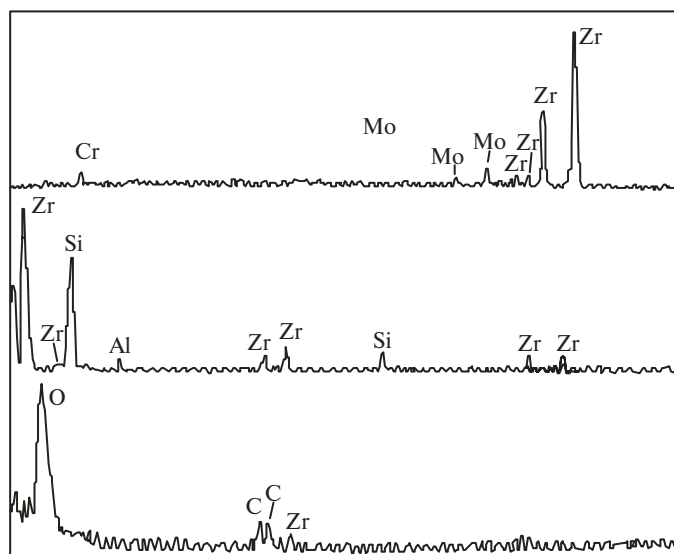


Рис. 3. Рентгеновские спектры с поверхности лазерного покрытия на графите (подслой 1А).

Микроструктура поверхности модифицированного графита (рис. 4) формируется с участием сферических частиц размером 10–70 мкм, занимающих  $\leq 80$ –90 % площади поверхности. Структура такой частицы представляет двухфазную эвтектику на основе циркона системы  $ZrSiO_4$ – $SiO_2$  в виде игольчатых кристаллов циркона с участием оксида кремния в качестве второй фазы (рис. 5). Подтверждением этому служит распределение элементов на модифицированной поверхности графита (рис. 6), которое показывает чередование участков разного состава. Совпадение концентрационных максимумов Zr, Si, O соответствует участкам циркона в сферической частице, а Si и O (в отсутствие Zr) – участкам оксида кремния, т. е. иглы цирконы покрыты тонкой пленкой  $SiO_2$ . При этом, судя по количеству импульсов рентгеновского излучения (см. рис. 3), содержание молибдена и углерода на поверхности (присутствующего за счет массопереноса из подложки) мало из-за интенсивного испарения соответствующих оксидов. Очевидно, доминирующую роль в формировании на поверхности сфероидизированных частиц эвтектического состава играет повышенная скорость кристаллизации за счет повышенной теплопроводности подслоя состава 1А благодаря NiCrAl связующему.

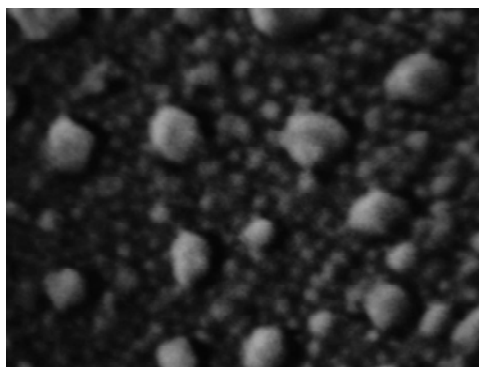
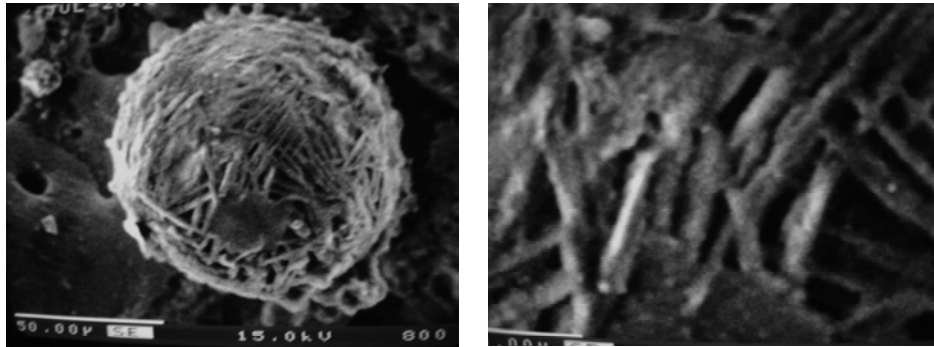


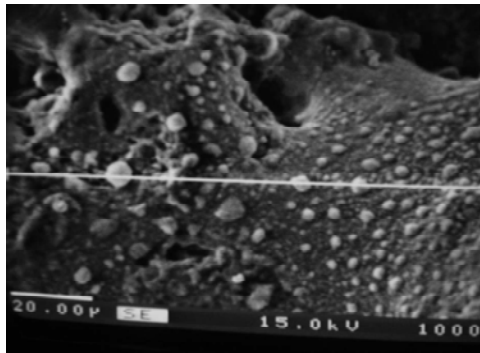
Рис. 4. Микроструктура поверхности лазерного покрытия на графите (подслой 1А);  $\times 4000$ .



*a*

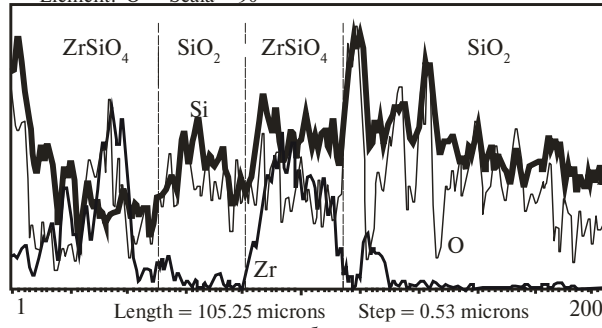
*б*

Рис. 5. Микроструктура сферической частицы,  $\times 800$  (*a*) и эвтектики,  $\times 3000$  (*б*).



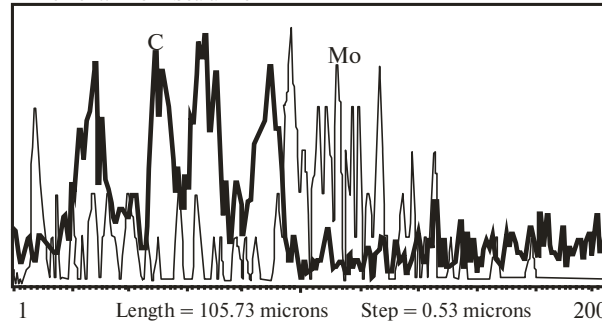
*a*

Element: Si    Scala = 1000  
 Element: Zr    Scala = 200  
 Element: O    Scala = 90



*б*

Element: C    Scala = 40  
 Element: Mo    Scala = 6



*в*

Рис. 6. Микроструктура,  $\times 1000$  (*a*) и спектры МРСА поверхности лазерного покрытия на графите (подслой 1А): Si, Zr, O (*б*) и C, Mo (*в*).

Таким образом, состав тонкого поверхностного слоя графита, сформированного в результате ЛО образца с керамической порошковой двухслойной обмазкой на основе  $ZrB_2$ , отличается от состава более глубоких слоев покрытия и представляет в основном двухфазную эвтектику системы  $ZrSiO_4-SiO_2$  на основе циркона в виде сферических частиц на поверхности.

МРСА поперечного сечения образца поверхностно модифицированного графита указывает на формирование покрытия толщиной  $\sim 40-50$  мкм (рис. 7). Ободевание кремнием и молибденом поверхности покрытия по сравнению с объемом может быть следствием их испарения с поверхности в процессе оплавления. Обращает внимание наличие узкой диффузионной зоны на межфазной границе покрытие–основа (см. рис. 7), образующейся в результате массопереноса углерода в покрытие, а кремния и циркония в основу с образованием, очевидно, тонкого слоя карбидов кремния и циркония, обеспечивающих сцепление покрытия с основой.

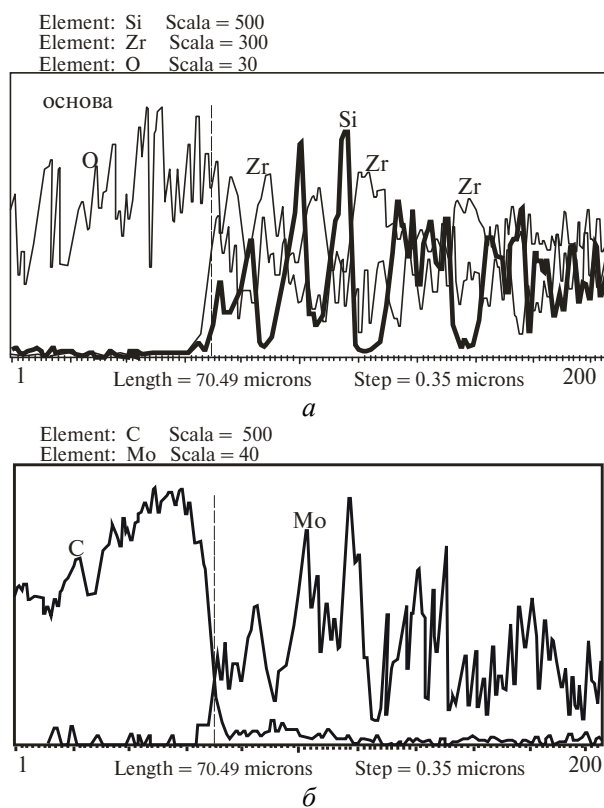


Рис. 7. Спектры МРСА поперечного сечения образца с лазерным покрытием на графите (подслой 1А): Si, Zr, O (а) и C, Mo (б).

Микротвердость покрытия в 2,5 раза выше, чем основы ( $6\pm 1$  ГПа), и составляет  $15\pm 1$  ГПа.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. При ЛО на воздухе двухслойной керамической обмазки на основе  $ZrB_2$  системы  $ZrB_2-MoSi_2$ /подслой 1А/графит формируется покрытие, поверхность которого на 80–90 % заполнена сфероидизированными частицами, состоящими из двухфазной эвтектики системы  $ZrSiO_4-SiO_2$  на основе циркона в виде игольчатых кристаллов. Такая эвтектика обладает высокой стойкостью к

высокотемпературному окислению, по крайней мере до температуры 1813 К, соответствующей температуре диссоциации циркона без плавления [10].

### Градиентное лазерное покрытие с подслоем состава 1В ( $ZrB_2 + 50 SiC$ )

В результате импульсного лазерного оплавления на воздухе поверхности образца графита с обмазкой из керамического композиционного порошка на основе  $ZrB_2$ , нанесенного согласно схеме рис. 1 (подслой 1В), образуется структурно неоднородное покрытие (рис. 8, *a*) толщиной ~ 50 мкм. Его микротвердость составляет  $H_{\mu} = 14,2 \pm 0,2$  ГПа. Структурная неоднородность покрытия обусловлена достаточно большим шагом сканирования пучка (без перекрытия) при гауссовском распределении плотности мощности в лазерном пучке, которая приводит к чередованию оплавленных участков с неоплавленными.

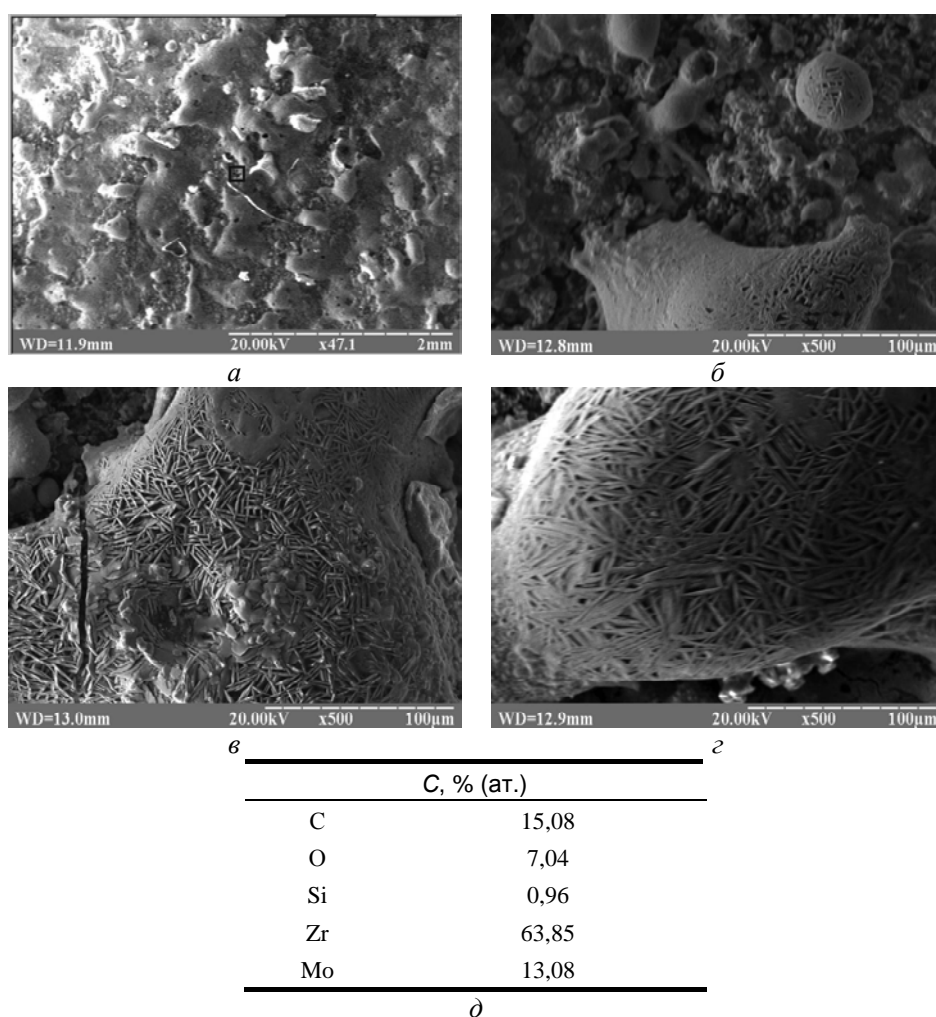
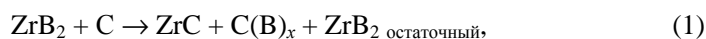


Рис. 8. Микроструктура поверхности двухслойного лазерного покрытия на графите (*a–c*) и распределение элементов (*d*): общий вид (*a, b*), область волокнистой структуры (*b, c*).

Дифрактограмма с поверхности полученного покрытия (рис. 9) свидетельствует о том, что основными компонентами поверхностного слоя являются диборид циркония и дисилицид молибдена, соответствующие составу исход-

ного порошка в слое 2. При этом дополнительно в процессе нанесения покрытия в небольшом количестве образуются низший силицид молибдена  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , а также карбид циркония  $\text{ZrC}$  за счет взаимодействия диборида циркония с графитом подложки по реакции



где  $\text{C(B)}_x$  – твердый раствор бора в кристаллической решетке графита [8]. Линии  $\text{SiC}$  на дифрактограмме отсутствуют, вероятно, из-за его диссоциации в результате окисления с образованием окисла  $\text{SiO}$  с низкой температурой испарения [10]. Очевидно, по той же причине на дифрактограмме отсутствуют оксиды бора.

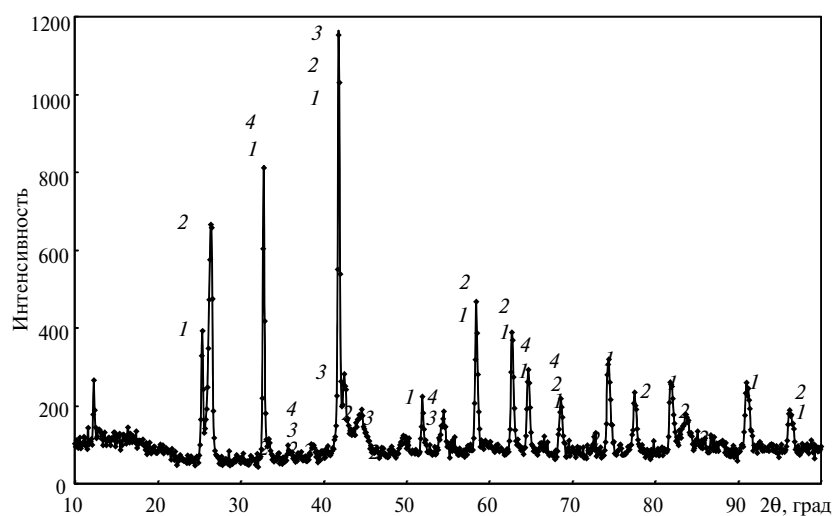


Рис. 9. Дифрактограмма с поверхности лазерного двухслойного покрытия системы графит (подложка)– $(\text{ZrB}_2 + 50\text{SiC})$ – $(\text{ZrB}_2 + 20\text{MoSi}_2)$ :  $\text{ZrB}_2$  (1),  $\text{MoSi}_2$  (2),  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  (3),  $\text{ZrC}$  (4).

Отсутствие оксидных фаз на дифрактограмме свидетельствует о слабом окислении поверхностного слоя покрытия при кратковременном (импульсном) лазерном воздействии в процессе формирования покрытия. Небольшое гало в области малых углов отражения (см. рис. 9) может быть обусловлено частичной аморфизацией фаз на основе оксида кремния с добавками В и С. Фазовый состав поверхности покрытия согласуется с его элементарным составом (рис. 10).

Микроструктура поверхностного слоя покрытия (см. рис. 8, рис. 11) приведена совместно с результатами количественного локального химического анализа, на основе которого оценивали фазовый состав с учетом данных РФА (см. рис. 9) и рентгеновских спектров (см. рис. 10). Покрытие формируется в условиях слабого окисления (7,04 % (ат.) кислорода, см. рис. 8, а) с участием жидкой фазы в виде сфероидизированных областей разной протяженности (см. рис. 8, б–г), занимающих  $\geq 50$  % от общей площади поверхности. Эти области имеют структуру, армированную волокнами (см. рис. 8, б–г, 11, рис. 12), которая формируется в процессе кристаллизации из расплава при лазерном оплавлении поверхности. Толщина волокна составляет  $\leq 1$  мкм (см. рис. 11, б). Оценка фазового состава волокон (см. рис. 11, в) позволяет предположить, что волокно представляет собой композиционный материал на основе твердого раствора молибдена в  $\text{ZrB}_2$  с добавками силицидов молибде-



на и небольшого количества  $ZrO_2$  (4,76 % (ат.)). Наличие твердого раствора, в качестве основной фазы волокна, подтверждается равномерным распределением Zr и Mo вдоль волокна (рис. 13); кислород присутствует на уровне фона. Таким образом, технология ЛО позволяет путем варьирования состава порошкового подслоя управлять структурой покрытия системы  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  и получать армированные волокнами (см. рис. 8, 11, 12) или эвтектические игольчатые структуры (см. рис. 5) [10].

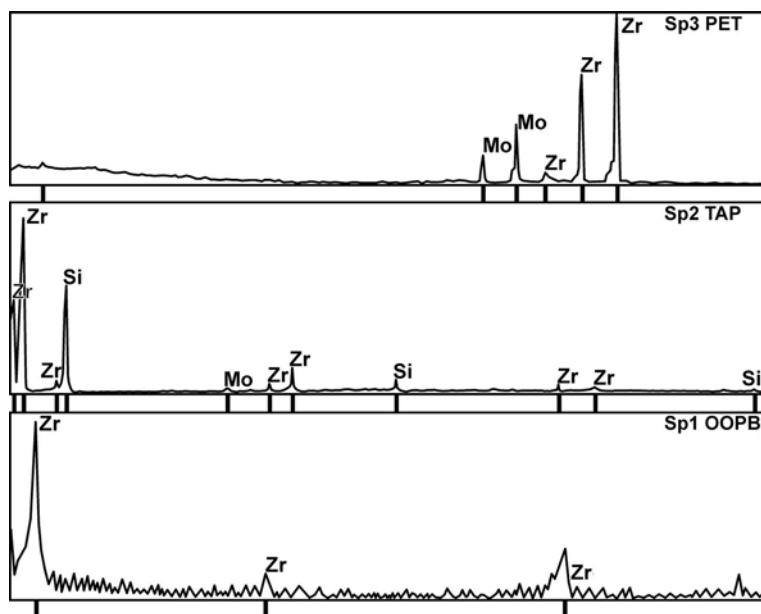
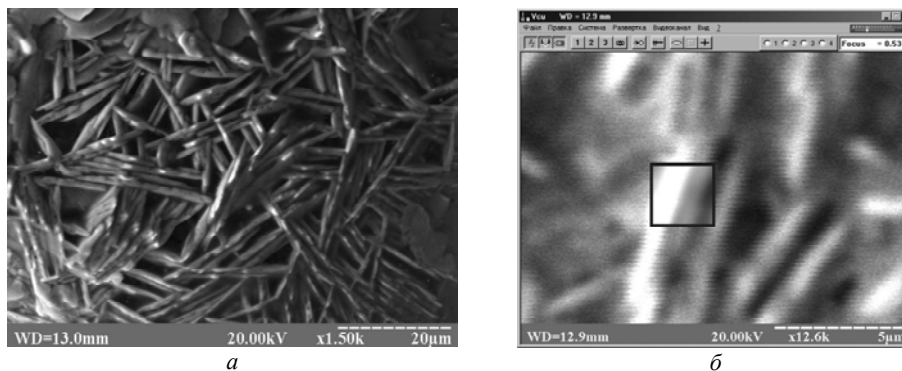


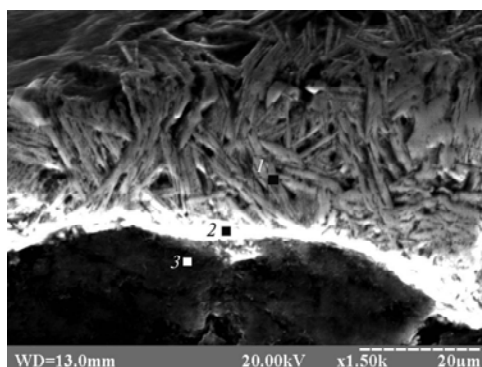
Рис. 10. Рентгеновские спектры с поверхности волокна.



Элемент	C, % (ат.)	Фаза, % (ат.)	$\Sigma$
O	3,17	82,82 $Zr(Mo)B_2$ ,	99,7
Si	5,97	7,92 $Mo_5Si_3$ ,	
Zr	68,69	4,76 $ZrO_2$ ,	
Mo	22,17	4,5 $MoSi_2$	

6

Рис. 11. Участки с волокнистой микроструктурой при разном увеличении (*a*, *б*) и распределение элементов в волокне (*в*).



a

Участок	Элемент	C, % (ат.)	Фаза, % (ат.)	Σ
1	Si	7,09	85,76 Zr(Mo)B <sub>2</sub> ,	100
	Zr	61,64	8,24 Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +	
	Mo	31,27	6 MoSi <sub>2</sub>	
2	C	15,08	57,26 Zr(Mo)B <sub>2</sub> ,	100
	O	7,04	30,16 ZrC,	
	Si	0,96	10,56 ZrO <sub>2</sub> ,	
	Zr	63,85	1,33 Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ,	
	Mo	13,08	0,69 MoSi <sub>2</sub>	
	C	15,08		
3	C	31,99	23,19 Zr(Mo)B <sub>2</sub> ,	99,4
	O	6,24	14,9 Zr(B <sub>2</sub> ),	
	Si	1,37	9,36 ZrO <sub>2</sub> ,	
	Zr	49,99	1,86 Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ,	
	Mo	10,10	1,01 MoSi <sub>2</sub>	

б

Рис. 12. Микроструктура (a) и локальный химический анализ разных участков поперечного сечения покрытия (б): 1 – в области волокнистой структуры; 2 – на межфазной границе; 3 – ниже межфазной границы (в основе).

Локальный химический анализ поверхности между участками лазерного оплавления свидетельствует о многократном увеличении содержания диоксида циркония в этой области – до 33,82 % (ат.) (рис. 14). Полученный результат показывает, что окисление ZrB<sub>2</sub> происходит преимущественно вне зон оплавления. Отсутствия фазы ZrO<sub>2</sub> на дифрактограмме (см. рис. 9) может быть обусловлено как высокой шероховатостью поверхности, так и низким содержанием этой фазы.

На рис. 12 представлены микроструктура и количественный локальный химический анализ волокнистого участка поперечного сечения образца на разном удалении от межфазной границы. На расстоянии ≥ 20 мкм от межфазной границы со стороны покрытия (см. рис. 12, участок 1) его основной фазой является ограниченный твердый раствор Zr(Mo)B<sub>2</sub> с добавками силицидов молибдена, что согласуется с РФА поверхности покрытия (см. рис. 9). На межфазной границе (см. рис. 12, участок 2), наряду с основной фазой

$Zr(Mo)V_2$ , присутствует в значительном количестве карбид циркония (30,16 % (ат.)), который закономерно становится основной фазой (63,98 % (ат.), см. рис. 12, участок 3) вблизи межфазной границы со стороны основы за счет взаимодействия  $ZrV_2$  с углеродом согласно реакции (1). В этой области с большой долей вероятности можно предположить, согласно [8], присутствие также твердого раствора бора в кристаллической решетке графита  $C(B)_x$ , количество которого убывает в направлении к основе.

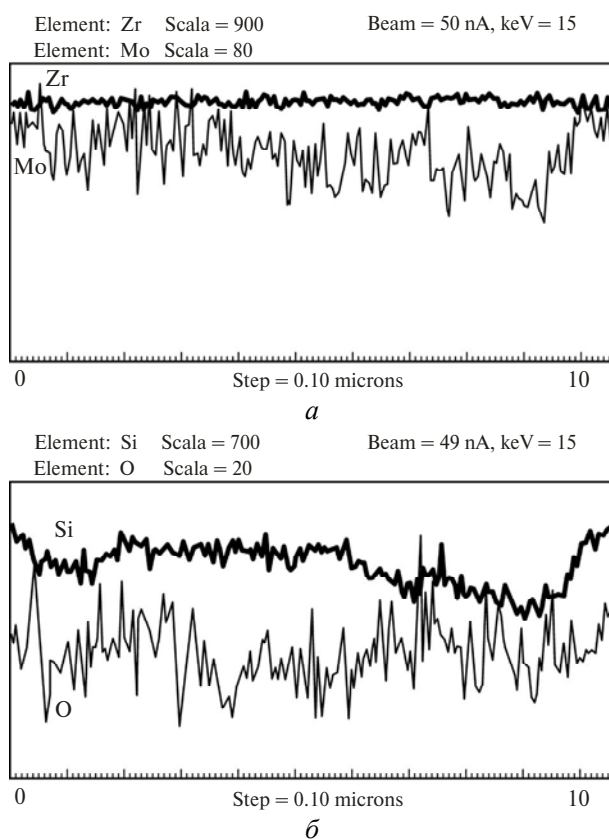
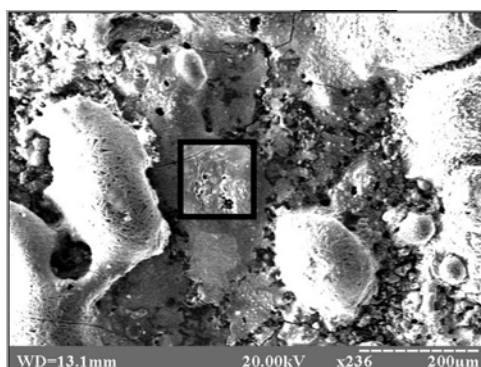


Рис. 13. Распределение элементов вдоль волокна: Zr и Mo (а), Si и O (б).

Взаимодействие диборида циркония с графитом на межфазной границе в процессе ЛО, сопровождающееся образованием  $ZrC$  и твердого раствора  $C(B)_x$ , приводит к градиентному изменению содержания этих фаз по толщине покрытия, что должно способствовать прочности его адгезионной связи с подложкой. Ширина диффузионной зоны на межфазной границе составляет  $\leq 20$  мкм.

Совокупность полученных результатов показывает, что ЛО можно рассматривать, как перспективную технологию получения высокотемпературного градиентного УВТК-покрытия на графите с контролируемой структурой. Перспективой этого направления исследований является дальнейшая отработка лазерной технологии нанесения высокотемпературного покрытия на графите с использованием непрерывных лазеров.



*a*

Элемент	C, % (ат.)	Фаза, % (ат.)	Σ
O	22,55	36,83 Zr(Mo) B <sub>2</sub> ,	100
Si	14,07	33,82 ZrO <sub>2</sub> ,	
Zr	54,28	18,85 Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ,	
Mo	9,10	10,5 MoSi <sub>2</sub>	

*б*

Рис. 14. Микроструктура поверхности покрытия (*a*) и локальный химический анализ между участками лазерного оплавления (*б*).

## ВЫВОДЫ

Показана принципиальная возможность получения высокотемпературного покрытия на графите путем лазерного оплавления на воздухе порошковых слоев составов, % (по массе): 1А – ZrB<sub>2</sub> + 30 ZrSi<sub>2</sub> + 20 NiCrAl и 1В – ZrB<sub>2</sub> + 50 SiC (промежуточные слои); 2 – ZrB<sub>2</sub> + 20 MoSi<sub>2</sub> (наружный слой), предварительно нанесенных на рабочую поверхность. Покрытия толщиной ~ 50 мкм имеют твердость 14–15 ГПа.

Варьирование состава подслоя, влияющего на его теплопроводность, и, соответственно, скорости кристаллизации расплава, позволяет изменять состав и структуру лазерного покрытия.

В случае покрытия с подслоем ZrB<sub>2</sub> + 30 ZrSi<sub>2</sub> + 20 NiCrAl 80–90 % поверхности занимают сфероидизированные частицы размером 10–80 мкм. Частицы представляют собой двухфазную эвтектику на основе циркона системы ZrSiO<sub>4</sub>–SiO<sub>2</sub>. Такое покрытие может быть стойким к окислению по крайней мере до температуры 1813 К, соответствующей температуре разложения циркона без оплавления.

В случае покрытия с подслоем ZrB<sub>2</sub> + 50 SiC микроструктура покрытия формируется в виде сфероидизированных областей разной протяженности, армированных волокнами. Волокна толщиной ≤ 1 мкм имеют состав, близкий к составу 2 (ZrB<sub>2</sub> + 20 MoSi<sub>2</sub>) исходного порошка. ЛО сопровождается интенсивным фазообразованием в порошковом слое за счет взаимодействия ZrB<sub>2</sub> с углеродом подложки и образования низшего силицида молибдена. Основными фазами покрытия являются ZrB<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, ZrC. Оксид циркония присутствует вне зон ЛО. Покрытие характеризуется градиентным распределением фаз: количество ZrC увеличивается, а ZrB<sub>2</sub> – соответственно уменьшается по направлению к графитовой основе.

Формирование градиентного покрытия из УВТК на основе ZrB<sub>2</sub> с использованием лазерной технологии рассматривается как перспективный путь по-

вышения стойкости графита к высокотемпературной коррозии, в том числе, в условиях термоциклирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ, проект Р626.

*Отримано покриття системи  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  товщиною  $\leq 50$  мкм твердістю 14–15 ГПа на графіті шляхом імпульсного лазерного оплавлення на повітрі двошарової порошкової обмазки з підшарами на основі  $ZrB_2$  з добавками  $ZrSi_2$  і  $SiC$ . Залежно від складу підшару, контролюючого теплопровідність покриття, і, відповідно, швидкості кристалізації ванни розплаву формуються різні структури покриття: евтектика системи  $ZrSiO_4$ - $SiO_2$  на основі циркону або структура з волокон мікронної товщини складу  $Zr(Mo)B_2$ . Перспективою цього напрямку досліджень є вдосконалення лазерної технології нанесення високотемпературних покриттів з використанням безперервних лазерів.*

**Ключові слова:** лазерне покриття, графіт, диборид цирконію, дисиліцид молібдену, структура, склад.

*Obtained coating system  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  thickness  $\leq 50$  micron hardness of 14–15 GPa on graphite by pulsed laser reflow in air two-layer powder wash with sublayers based  $ZrB_2$  with additives  $ZrSi_2$  and  $SiC$ . Depending on the composition of the underlayer, controlling the thermal conductivity of the coating, and thus the crystallization rate of the molten bath formed by different coating structures: eutectic  $ZrSiO_4$ - $SiO_2$  systems based on zirconium or structure of fibers micron thickness composition  $Zr(Mo)B_2$ . The prospect of this area of research is to improve the application of high-temperature laser coating technology using a continuous laser.*

**Keywords:** laser coating, graphite, zirconium diboride, molybdenum disilicide, structure, composition.

1. Zhu Q. S., Qiu X. L., Ma C. W. Oxidation resistant SiC-coating for graphite materials // Carbon. – 1999. – **37**, N 9. – P. 1475–1484.
2. Fergus J. W., Worrell W. L. Silicon carbide/boron-containing coatings for the oxidation protection of graphite // Ibid. – 1995. – **33**, N 4. – P. 537–543.
3. Criscione J. M., Reddy R. L., Fulgenzi C. F. et al. Graphite, applications of artificial // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000. – P. 1–27.
4. Jha S. K., Sohn Y. H., Sastri S. et al. High-Temperature Oxidation-Resistant Coatings-Coating for Protection from Oxidation of Superalloys Refractory Metals, and Graphite. – Washington D. C.: National Academy of Engineering, 1970. – 278 p.
5. Wangping Wu, Zhaofeng Chen, Han Cheng et al. Tungsten and iridium multilayered structure by DGP as ablation-resistance coatings for graphite // Appl. Surf. Sci. – 2011. – **257**. – P. 7295–7304.
6. Mumtaz K., Echigoya J., Hirai T., Shindo Y. R.f. magnetron sputtered iridium coatings on carbon structural materials // Mater. Sci. Eng. A. – 1993. – **167**. – P. 187–195.
7. Лавренко В. О., Панасюк А. Д., Григор'єв О. М. та ін. Особливості процесу високотемпературного (до 1600 °С) окиснення на повітрі керамічних матеріалів системи  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  // Порошк. металургія. – 2012. – № 1/2. – С. 131–137.
8. Jinhua Yang, Zhanjun Liu, Junzhong Wang et al. The structure of  $MB_2$ - $MC$ - $C$  ( $M = Zr, Hf, Ta$ ) multi-phase ceramic coatings on graphite // J. Eur. Ceram. Society. – 2014. – **34**. – P. 2895–2904.
9. Lusquifios F., Pou J., Quintero F., Perez-Amor M. Laser cladding of SiC/Si composite coating on Si-SiC ceramic substrates // Surf. Coat. Tech. – 2008. – **202**. – P. 1588–1593.
10. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наук. думка, 1970. – 543 с.

Поступила 22.10.15