

УДК 546.261:28+546.832:27

**ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ
УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ $\text{HfV}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$
В ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ПОТОКЕ ДИССОЦИИРОВАННОГО АЗОТА**

© 2024 г. Е. П. Симоненко^{а, *}, А. Ф. Колесников^б, А. В. Чаплыгин^б,
А. С. Лысенков^с, И. А. Нагорнов^а, И. В. Лукомский^б, С. С. Галкин^б,
А. С. Мокрушин^а, Н. П. Симоненко^а, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,
пр-т Вернадского, 101, корп. 1, Москва, 119526 Россия

^сИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 27.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

С целью изучения перспективности ультравысокотемпературных керамических материалов $\text{HfV}_2\text{-30 об. \% SiC}$, модифицированных низкими количествами восстановленного оксида графена, для создания авиакосмической техники, предназначенной для применения в атмосферах на основе N_2 , исследовано воздействие на образец высокоскоростного потока диссоциированного азота. Установлено, что при выбранных условиях воздействия в ходе ступенчатого повышения мощности анодного питания плазмотрона и, соответственно, воздействующего теплового потока при определенных параметрах процесса происходит резкий рост температуры поверхности с ~ 1750 до $2000\text{--}2100^\circ\text{C}$. При этом дальнейшее повышение теплового потока не оказывает очевидного и пропорционального воздействия на температуру поверхности образца, что может свидетельствовать о ее высокой каталитичности по отношению к реакциям поверхностной рекомбинации атомарного азота. Показано, что поверхностные слои материала подвергаются химической трансформации (удаление кремнийсодержащих веществ, образование новой фазы на основе HfN), которая сопровождается значительным изменением микроструктуры (образование дендритоподобных структур), что влияет на оптические и каталитические характеристики поверхности.

Ключевые слова: УНТС, графен, HfV_2 , SiC , высокоэнтальпийный поток азота, индукционный плазмотрон

DOI: 10.31857/S0044457X24040156, EDN: ZXKXMY

ВВЕДЕНИЕ

Проблема создания материалов, работоспособных в экстремальных условиях, в том числе при аэродинамическом нагреве в различных газовых средах до температур $\sim 2000^\circ\text{C}$, остается все такой же острой, поскольку проводятся интенсивные исследования по разработке перспективных высокоскоростных летательных аппаратов для исследования космического пространства. Среди керамических материалов выделяются составы на основе систем $\text{ZrV}_2/\text{HfV}_2\text{-SiC}$ [1–10], для которых установлены хорошие механические свойства и температуроустойчивость благодаря повышенным температурам плавления соединений и их фазовой

стабильности вплоть до плавления или деструкции (для карбида кремния). Данное сочетание компонентов создает синергетический эффект – повышенную стойкость к окислению, в том числе и при температурах $>2000^\circ\text{C}$ за счет образования на начальных стадиях окисления защитного слоя вязкого боросиликатного стекла. Это привело к позиционированию такого рода материалов в качестве перспективных для изготовления наиболее термонагруженных деталей авиакосмической техники [11–21]. Высокие теплопроводность и коэффициент излучения в широком интервале температур позволяют предлагать материалы на их основе, которые относятся к классу

ультравысокотемпературной керамики (УНТС), для изготовления острых носовых частей и кромок крыльев, подвергающихся резкому перегреву при аэродинамическом нагреве, т.е. позволяют реализовать пассивное охлаждение благодаря переносу энергии в объеме детали с последующим ее удалением излучением с более холодных боковых поверхностей [22, 23]. В последние годы возник большой интерес к высокопористой керамике состава ZrB_2/HfB_2-SiC как к высокотемпературным теплоизоляционным материалам [2, 24–27] несмотря на высокую теплопроводность отдельных компонентов. Современный интерес к получению высокоэнтропийной боридно-карбидной композиционной керамики [28–30] также дал новый импульс к развитию методов изготовления максимально эффективных УНТС.

При общем согласии о практической полезности материалов на основе диборидов циркония или гафния, модифицированных карбидом кремния, они, несомненно, имеют и отрицательные стороны, так как для них свойственны низкая трещиностойкость и плохая применимость в условиях циклического нагрева. В связи с этим активно изучается влияние различных улучшающих добавок, например металлов [31–34], карбидов металлов [35–38] или углеродных материалов [14, 39–41]. Одним из наиболее перспективных с точки зрения улучшения механических свойств и повышения теплопроводности допантов является графен, благодаря добавке даже незначительного количества которого удастся более эффективно отводить тепло от перегретых участков образца [42, 43] и, соответственно, уменьшать глубину коррозии под воздействием воздушных потоков и скорость уноса.

Позиционирование ультравысокотемпературных композитов в качестве перспективных авиакосмических материалов привело к потребности изучения их поведения при аэродинамическом нагреве высокоскоростными газовыми потоками сложного состава, нетипичного для воздушной атмосферы. Так, преимущественно исследовали взаимодействие материалов ZrB_2/HfB_2-SiC с воздушными струями [42–53], которое показало их высокую стойкость к окислению как в до-, так и в сверхзвуковых потоках. Однако с учетом значительного различия в составе атмосферы других небесных тел, таких как Марс, Венера или Титан, спутник Сатурна, рационально было бы исследовать поведение данных материалов и в других газовых средах. Как показал анализ литературы, изучение поведения керамики на основе ZrB_2/HfB_2-SiC

под воздействием невоздушных газовых сред представлено в литературе очень скудно [13, 54–58]. Ранее в нашем коллективе изучено поведение материала HfB_2-SiC , допированного 1 об. % графена, под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного CO_2 , в том числе при дополнительном лазерном нагреве [55]. Установлено, что в данном случае сформировалась традиционная многослойная окисленная приповерхностная область: верхний оксидный слой HfO_2-SiO_2 , а ниже – пористый слой, обедненный карбидом кремния и переходящий в неокисленный объем керамики.

Исследования реакции ультравысокотемпературных керамических материалов на аэродинамический нагрев высокоскоростными потоками частично диссоциированного азота распространены более широко [54, 56, 57, 59] по сравнению с воздействием потоков CO_2 . В экспериментальных работах отмечалось довольно значимое окисление поверхности материала или за счет подмешивания кислорода в пламя факела горелки [56, 57], или, в гораздо меньшей степени, в результате поступления воздуха в барокамеру плазмотрона по завершении эксперимента [54, 59]. В последних случаях фиксацию температурного режима непосредственно в ходе воздействия N_2 -плазмы на керамические образцы можно считать более корректной и воспроизводящейся – наблюдается периодическое изменение температуры поверхности вокруг среднего значения, вероятно, связанное с поверхностными изменениями. Ранее нами с помощью высокочастотного плазмотрона было изучено поведение в сверхзвуковом потоке азота керамики $ZrB_2-HfB_2-SiC-C$ (углеродные нанотрубки) с использованием звукового сопла 50 мм, температура на поверхности которой установилась при значениях $\sim 1500-1580^\circ C$ (тепловой поток составлял $\sim 206 \text{ Вт/см}^2$), которая, тем не менее, приводит к формированию карбонитрида циркония-гафния. На поверхности же материалов HfB_2-SiC и $HfB_2-SiC-C$ (графен, 2 об. %) при близких условиях (тепловые потоки находились в интервале $244-290 \text{ Вт/см}^2$) устанавливалась температура $\sim 2000^\circ C$. С научной точки зрения актуальным является исследование термохимического воздействия сверхзвукового потока частично диссоциированного азота на перспективный керамический материал $HfB_2-30 \text{ об. \% SiC}$, содержащий 2 об. % графена, в режиме ступенчатого повышения мощности анодного питания плазмотрона и, соответственно, величины теплового потока в условиях минимизации содержания кислорода в составе газовой атмосферы.

Целью настоящей работы является изучение теплового поведения и поверхностной коррозии ультравысокотемпературного керамического материала $\text{HfB}_2\text{-SiC}$, модифицированного 2 об. % восстановленного оксида графена, под воздействием сверхзвукового потока частично диссоциированного азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ос. ч., ЭКОС-1), бакелитовый лак ЛБС-1 (карболит), муравьиную кислоту CH_2O_2 (> 99%, Спектр-Хим), диборид гафния (>98%, размер частиц ~2–3 мкм, размер агрегатов ~20–60 мкм, Тугоплавкие материалы), оксид графена (размер пластинок ≤ 3 мкм, АккоЛаб).

Методика получения УНТС на основе $\text{HfB}_2\text{-}$ 30 об. % SiC , модифицированных 2 об. % восстановленного оксида графена, подробно описана в предыдущих статьях [42, 43, 45, 54, 55]. Композиционный порошок $\text{HfB}_2\text{-SiO}_2\text{-C}$, полученный золь-гель методом в результате гидролиза тетраэтоксисилана в растворе фенолформальдегидной смолы (бакелитовый лак ЛБС-1) в присутствии диспергированных порошков HfB_2 и оксида графена и последующей карбонизации в условиях динамического вакуума при температуре 400°C, применяли для реакционного горячего прессования керамического материала. Для этого использовали пресс горячего прессования Thermal Technology Inc. (модель HP20-3560-20), нагрев до температуры 1800°C осуществляли со скоростью 10 град/мин, время выдержки составляло 15 мин, одноосное давление – 30 МПа [60, 61].

Исследование поведения образца ультравысокотемпературной керамики под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного азота выполняли на 100-киловаттном высокочастотном индукционном плазматроне ВГУ-4 [62]. Для этого применяли звуковое сопло с диаметром выходного сечения 30 мм, расстояние от сопла до образца составляло 30 мм, расход газа – 2.4 г/с, давление в камере – $(8.8 \pm 0.2) \times 10^2$ Па. Образец представлял собой цилиндр диаметром 15 мм и толщиной ~3.8 мм, после установки в водоохлаждаемую модель его вводили в высокоэнтальпийную струю азота при мощности анодного питания плазматрона (N) 30 кВт, которая далее ступенчато увеличивалась до 65 кВт с шагом 5 кВт. Время выдержки на каждой ступени ($N = 30\text{--}60$ кВт) составляло 2 мин, по достижении $N = 65$ кВт образец выдерживали

до завершения эксперимента, суммарное время воздействия составляло 18 мин (1080 с). Эксперимент проводили в геометрии, описанной в работе [55]. С целью улучшения фиксации уплотнителя (бумага на основе волокнистого SiC в виде тонких полос) их помещали в каркас из медной фольги.

Тепловые потоки к холодной медной поверхности (q_{Cu}) определяли с помощью цилиндрического проточного стационарного калориметра [63], установленного в центре лобовой части цилиндрической модели диаметром 30 мм с плоским носком. Диаметр медной тепловоспринимающей поверхности калориметра составлял 13.8 мм.

Измерение усредненной температуры поверхности нагретого образца (преимущественно центральной части диаметром ~5 мм) выполняли с применением инфракрасного пирометра Mikron M770S в режиме пирометра спектрального отношения (температурный интервал 1000–3000°C). Выявление особенностей распределения температур по поверхности образца проводили с использованием термовизора Тандем VS-415U: запись термоизображений проводили при установленном значении спектрального коэффициента излучения ϵ_λ на длине волны 0.9 мкм, равном 1. Далее в ходе анализа данных термовизора значения температур поверхности корректировали на реальные значения ϵ_λ .

Рентгенограммы поверхности образца записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Отдельные участки поверхности при съемке экранировали алюминиевой фольгой. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на Раман-спектрометре SOL Instruments Confotec NR500 (объектив 100×0.95 , лазер 532 нм, решетка 600). Мощность на образце составляла 20 мВт, время накопления сигнала – 100 с.

Исследование особенностей микроструктуры поверхности образца осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss) с ускоряющим напряжением 1 и 20 кВ с использованием детекторов SE2, ESB и In-Lens. Элементный состав микрообластей определяли

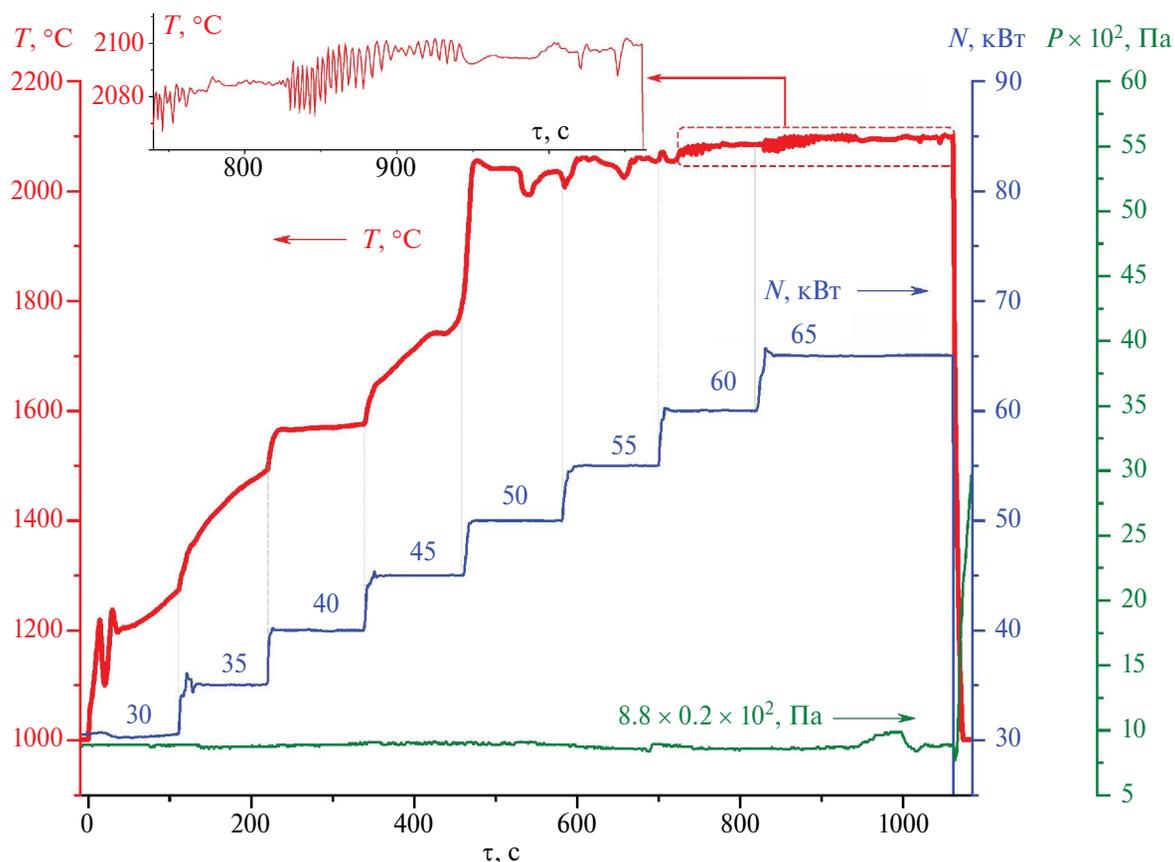


Рис. 1. Изменение усредненной температуры поверхности керамики (T , °C) в зависимости от времени и параметров струи азотной плазмы – мощности анодного питания (N , кВт) и давления в барокамере плазмотрона (P , Па).

с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments.

Анализ термического поведения полученного на поверхности образца черного налета в интервале температур 20–600°C в токе воздуха (скорость 250 мл/мин) выполняли с использованием совмещенного ТГА/ДСК/ДТА-анализатора SDT Q-600 в алюминиевых тиглях; скорость нагрева составляла 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие N_2 -плазмы с образцом ультравысокотемпературной керамики $HfB_2-SiC-C_{(графен)}$

Образец керамического материала HfB_2 –30 об. % SiC , допированный 2 об. % восстановленного оксида графена, закрепляли в водоохлаждаемой модели и вводили в сверхзвуковой поток диссоциированного азота при мощности анодного питания плазмотрона 30 кВт (что соответствует тепловому потоку к холодной высокотемпературной медной

поверхности 256 Вт/см²) с последующим увеличением N с шагом 5 кВт каждые 2 мин. По достижении на 12-ой минуте воздействия мощности 65 кВт проводили выдержку при установившихся условиях до завершения 18-й минуты. Кривая изменения усредненной температуры поверхности материала (рис. 1), полученная по данным ИК-пирометра, показала, что в ходе запланированного увеличения мощности анодного питания плазмотрона рост температуры поверхности образца находится не в полном соответствии со ступенчатым ужесточением режима. Вероятно, это связано со сложными поверхностными процессами, протекающими при взаимодействии диборида гафния и карбида кремния (составляющих образец) с атомарным и молекулярным азотом. Так, на первой ступени при $N = 30$ кВт наблюдается резкий перепад температуры во времени, который является артефактом и вызван финальным наведением аппаратуры (ИК-пирометра), т.е. корректным можно считать небольшой заброс температуры (до 1220°C) с последующей тенденцией к ее непрерывному росту

с 1210 до 1260°C (скорость нагрева ~40 град/мин). Переход ко второй ступени с $N = 35$ кВт вызвал ускорение роста температуры с ~1350 до 1490°C (скорость ~70 град/мин). Однако еще большее повышение мощности до 40 кВт вызвало стабилизацию температуры в пределах 1560–1575°C, т.е. скорость роста средней температуры поверхности составила всего ~8 град/мин. Тем не менее на следующей ступени ($N = 45$ кВт, $q_{Cu} = 391$ Вт/см²) вновь происходит существенный рост температуры с 1660 до 1745°C. При этом на последних ~15–20 с по тенденции изменения температуры можно сделать вывод о том, что начинается так называемый “скачок температуры” до ~2040–2050°C, который завершается уже при $N = 50$ Вт/см² ($q_{Cu} = 432$ Вт см⁻²). Дальнейшие перепады температур на уровне 1990–2080°C никак не коррелируют с выполняемым увеличением мощности анодного питания плазмотрона 50 → 55 → 60 кВт. На последних ступенях нагрева при 60 и 65 кВт в течение 5–6 мин наблюдается стабилизация температуры 2095–2100°C с осцилляциями в интервале ~5°–15°, которые, вероятно, связаны с протекающими на поверхности химическими и физическими процессами. Данные по средним температурам поверхности, зафиксированные в различные моменты воздействия, сведены в табл. 1.

Таблица 1. Изменение средней температуры поверхности образца (HfB₂–30 об. % SiC)–2 об. % C_(графен) в окрестности критической точки (ИК-пирометр спектрального отношения) в зависимости от времени воздействия и параметров процесса: мощности анодного питания (N) и давления в камере плазмотрона (P), а также соответствующие значения теплового потока к холодной высокотемпературной поверхности медного калориметра (q_{Cu}), $P = (8.8 \pm 0.2)10^2$ Па

τ , мин	N , кВт	q_{Cu} , Вт см ⁻²	T , °C
0 → 2	30	256	1220 → 1210 → 1260
2 → 4	35	303	1350 → 1460
4 → 6	40	346	1560 → 1575
6 → 7.45	45	391	1660 → 1745
7.45 → 8	45	391	1745 → 1820
8 → 10	50	432	1820 → 2055 → 1990 → 2030
10 → 12	55	473	2030 → 2070 → 2025 → 2060
12 → 14	60	511	2070 → 2085 → 2090
14 → 18	65	545	2090 → 2100 → 2095 → 2100

Анализ регистрируемых непосредственно в ходе нагрева термоизображений поверхности (рис. 2) показал, что после ввода в струю азотной плазмы распределение температуры на поверхности образца является достаточно равномерным, в конкретный момент времени (67 с воздействия) перепад температур составлял от 1170 до 1215°C. Уже на следующих ступенях увеличения мощности можно отметить некоторое повышение температуры на краю образца на 70–95°C для $N = 35–45$ кВт соответственно, которое исчезает после “скачка температур” и может быть вызвано, вероятно, краевыми эффектами. Следует отметить, что по мере возрастания мощности наблюдается все больший перепад между температурами центральной части и периферии образца, который несколько выравнивается после эффекта резкого роста температуры до 2000–2100°C. На финальных минутах воздействия (при $N = 55–65$ кВт) на кривых изменения температуры по диаметру образца (рис. 2) можно выделить центральную область (диаметром 8–9 мм) с незначительно повышенной температурой. Кроме того, анимация термоизображений, полученных в ходе воздействия, позволяет зафиксировать некоторое волнообразное изменение, своеобразную пульсацию температуры, которая может быть вызвана циклической химической модификацией поверхности и абляцией образовавшегося продукта высокоскоростным газовым потоком.

Оценка изменения спектрального коэффициента излучения (ϵ_λ на длине волны 0.9 мкм) показала, что при переходе мощности анодного питания плазмотрона с 45 к 50 кВт наблюдается его существенное увеличение от значений 0.45–0.55 до 0.85–0.93.

После завершения нагрева образец выдерживали в токе азота до его охлаждения до температуры <900–1000°C с целью минимизации процесса его постокисления.

Суммарная потеря массы образца составила 0.6%, соответственно скорость уноса составила 1.7×10^{-3} г см⁻² мин⁻¹.

*Изучение поверхности образца
HfB₂–SiC–C_(графен) после воздействия на него
сверхзвукового потока диссоциированного азота*

После завершения эксперимента установлено, что внешний вид лицевой поверхности образца существенно изменился (рис. 3). Как видно, можно выделить две области, различающиеся по цвету и текстуре: центральная область более светло-серая, частично заполненная фрактальными серыми частицами, в то время как периферийные участки

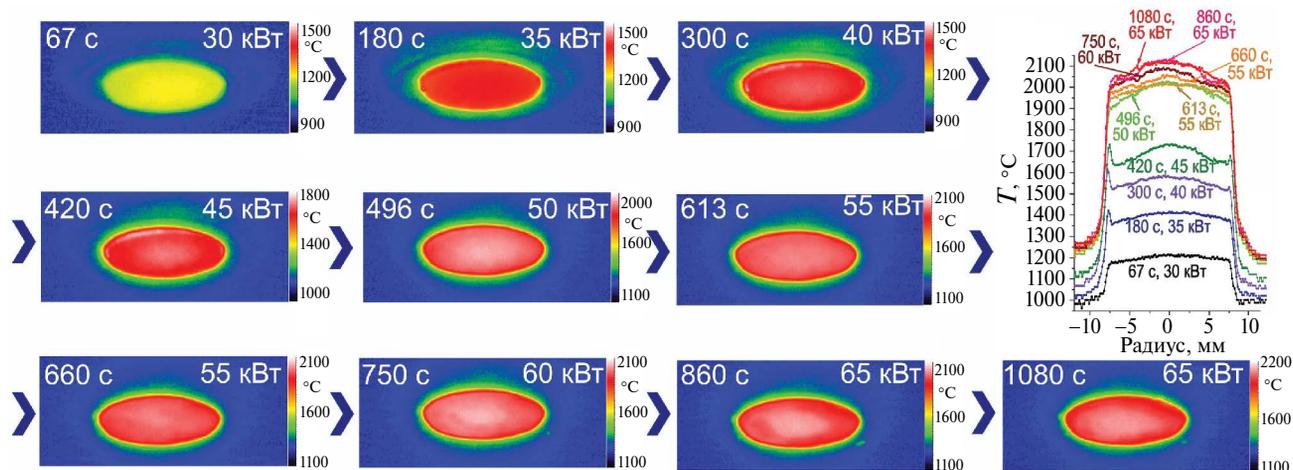


Рис. 2. Распределение температур (°C) на поверхности керамического образца в конкретные моменты испытания, а также кривые распределения температур по радиусу образца.

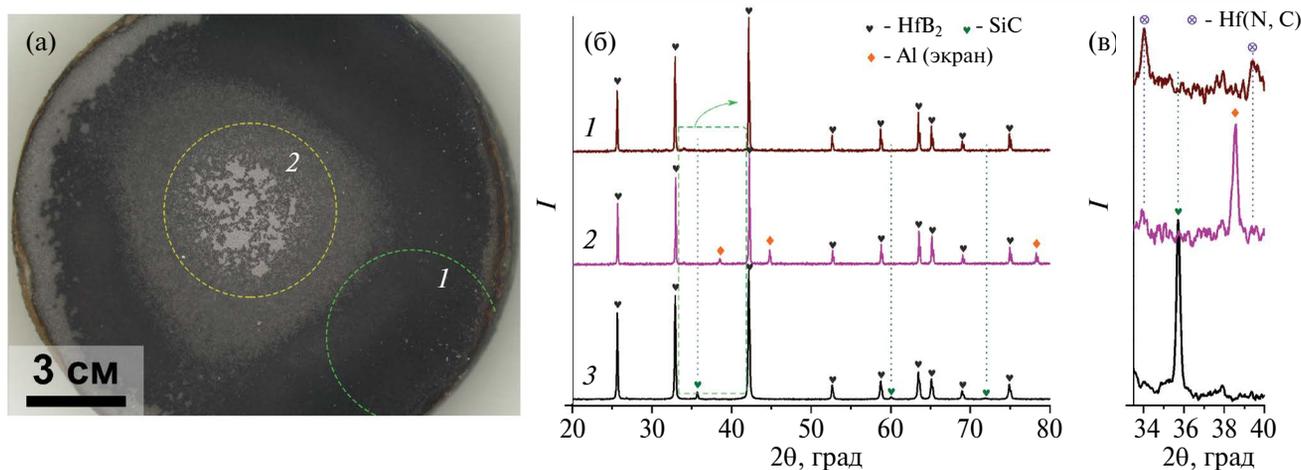


Рис. 3. Внешний вид лицевой поверхности образца $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$ после воздействия сверхзвукового потока диссоциированного азота (а) и рентгенограммы (б) отмеченных участков (1) и (2), а также исходной керамики (3); участок рентгенограммы в интервале $2\theta = 34^\circ - 40^\circ$ (в).

являются гораздо более черными, покрытыми кажушимся более толстым слоем рыхлого налета.

Обзорные рентгенограммы при $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$ и представленный укрупненно более узкий участок в интервале $2\theta = 34^\circ - 40^\circ$ показаны на рис. 3б, 3в соответственно. Выявлено, что основной фазой на лицевой поверхности образца является гексагональный HfB_2 [64], который присутствовал и в исходном материале, однако после воздействия не удалось зафиксировать на поверхности наличие кубического карбида кремния [65] ни в центре, ни на краю образца. Исчезновение основных рефлексов фазы SiC сопровождалось появлением также малоинтенсивных рефлексов, вероятно,

соответствующих образовавшейся новой фазе карбонитрида гафния Hf(N, C) . При этом расчет параметра решетки методом Ритвельда показал, что состав фазы Hf(N, C) существенно ближе к HfN [66] по сравнению с Hf_2CN [67] и HfC [67].

На рис. 4 представлены Раман-спектры исходного образца и его трансформировавшейся под воздействием N_2 -плазмы поверхности в центральной области и на периферии. В спектре для исходного материала $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$ присутствуют две интенсивные моды ω_{SiC1} и ω_{SiC2} при 794 и 964 см^{-1} (ТО и LO), относящиеся к фазе карбида кремния (вероятнее всего, политип 3С) [68, 69], а уширенные моды средней интенсивности ω_{D}

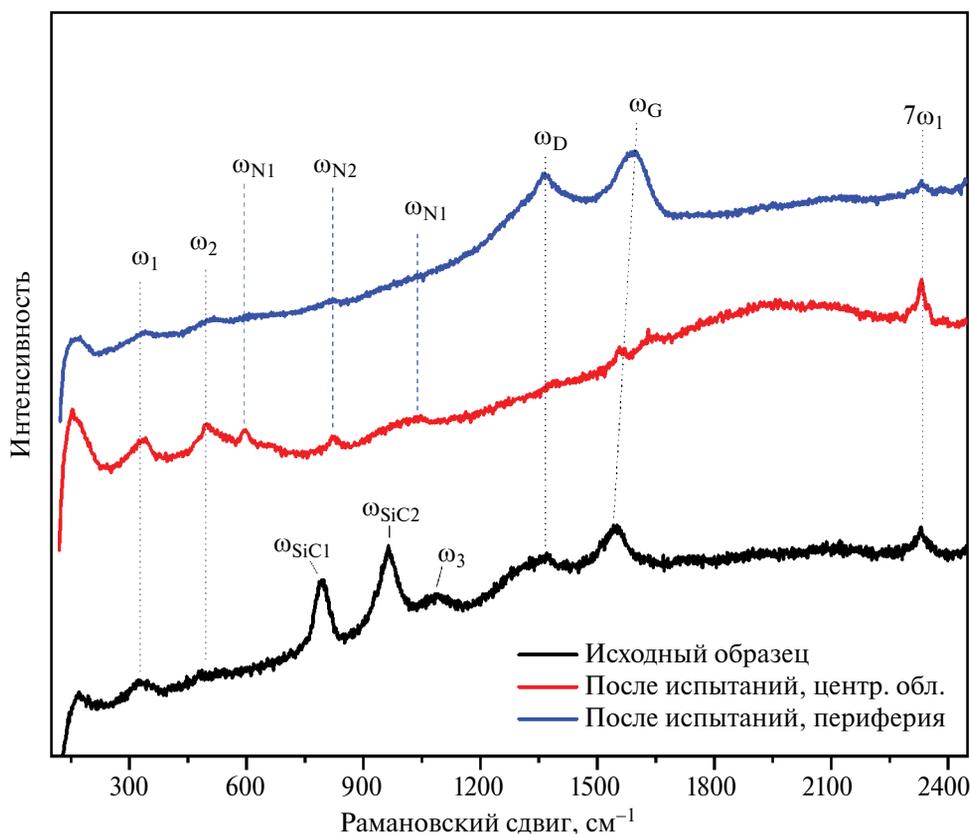


Рис. 4. Раман-спектры исходного образца $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$ (черный) и его поверхности после испытаний: в центральной области (красный) и на периферии (синий).

и ω_G с максимумами при ~ 1370 и 1547 см^{-1} , которые хорошо соотносятся с характерными полосами различных форм углерода, в данном случае можно отнести к присутствующему в составе материалов восстановленному оксиду графена. Кроме того, можно выделить и существующие четыре малоинтенсивные полосы ω_1 , ω_2 , ω_3 и $7\omega_1$ при 332 , 487 , 1083 и 2332 см^{-1} , которые хорошо согласуются с данными для карбида бора [70], который может присутствовать в составе керамики в качестве примесной фазы на границе между зернами $\text{HfB}_2\text{-C}$ и $\text{HfB}_2\text{-SiC}$. По имеющимся литературным данным [71, 72], HfB_2 не проявляет характерных интенсивных мод на Раман-спектрах. Однако запись КР-спектра исходного порошка HfB_2 (примесь в котором V_4C маловероятна) показала, что наблюдаемые полосы ω_1 , ω_2 , ω_3 и $7\omega_1$ могут быть отнесены и к этой фазе. Для достижения полной ясности в данном вопросе необходимо выполнить дополнительные спектральные исследования особо чистой фазы HfB_2 .

КР-спектры поверхности образца после воздействия на него сверхзвукового потока диссоциированного азота значительно отличаются

от исходного прежде всего тем, что на них исчезают моды ω_{SiC1} и ω_{SiC2} , соответствующие фазе карбида кремния. При сохранении мод ω_1 , ω_2 , ω_3 и $7\omega_1$ можно констатировать появление дополнительных полос при 597 и 820 см^{-1} . Для центральной области образца характерно отсутствие полос ω_D и ω_G , свойственных для углерода, в то время как на периферии эти полосы являются преобладающими по интенсивности, а положение G-полосы смещается по сравнению с исходным материалом $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$ с 1547 до 1590 см^{-1} . Это может свидетельствовать о том, что на периферии образца появляется элементарный углерод, образовавшийся в результате взаимодействия SiC и атомарного азота, которое привело к деструкции карбида кремния и удалению кремнийсодержащих фаз. Однозначное же отнесение дополнительно появившихся после воздействия азотной плазмы на поверхность керамики мод низкой интенсивности, обозначенных ω_{N1} и ω_{N2} , является затруднительным в силу их низкой интенсивности и уширенности. Так, их можно отнести к карбонитриду гафния, поскольку наблюдаемые моды несколько

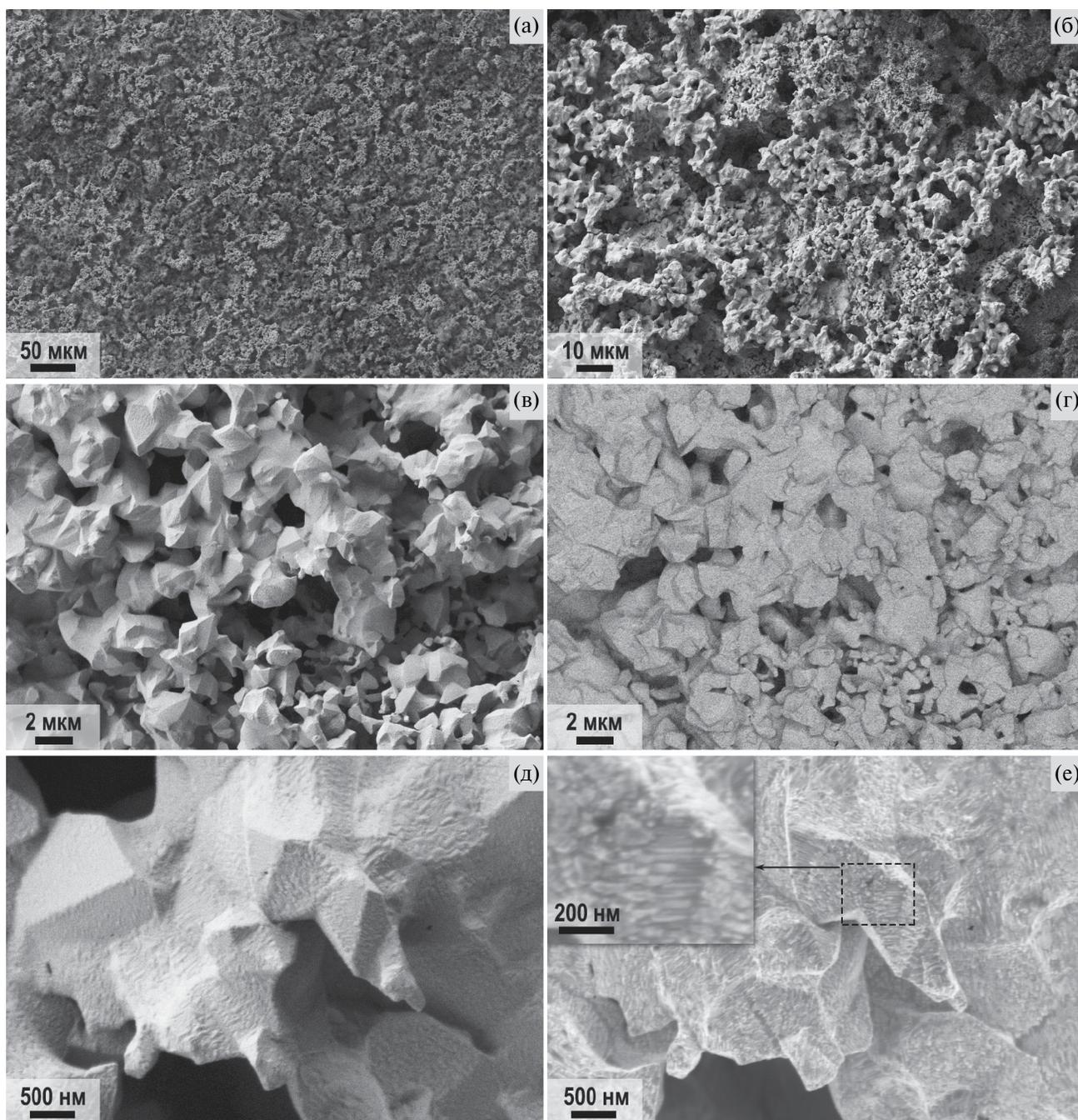


Рис. 5. Микроструктура поверхности образца $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$ после воздействия сверхзвукового потока диссоциированного азота в центральной области (по данным РЭМ): детекторы SE2 (а–в, д), ESB (г) и In-Lens (е).

смещены относительно литературных данных для HfN [73, 74] и HfC [75], а также к фазе кубического HfO_2 [76] или нитрида кремния [77].

Растровая электронная микроскопия с EDX-анализом также подтверждает значительные различия как в микроструктуре, так и в элементном составе (рис. 5, 6) на разных участках поверхности образца. Так, в центральной

области на поверхности дендритоподобные плотные и ограниченные частицы сформировали достаточно пористый и несплошный слой (рис. 5). В то же время плотность и заполненность самого внешнего слоя на периферии образца были существенно выше, но сами глобулярные частицы продукта взаимодействия материала керамики и азота, имеющие размер $\sim 30\text{--}60$ нм, сформировали ажурные

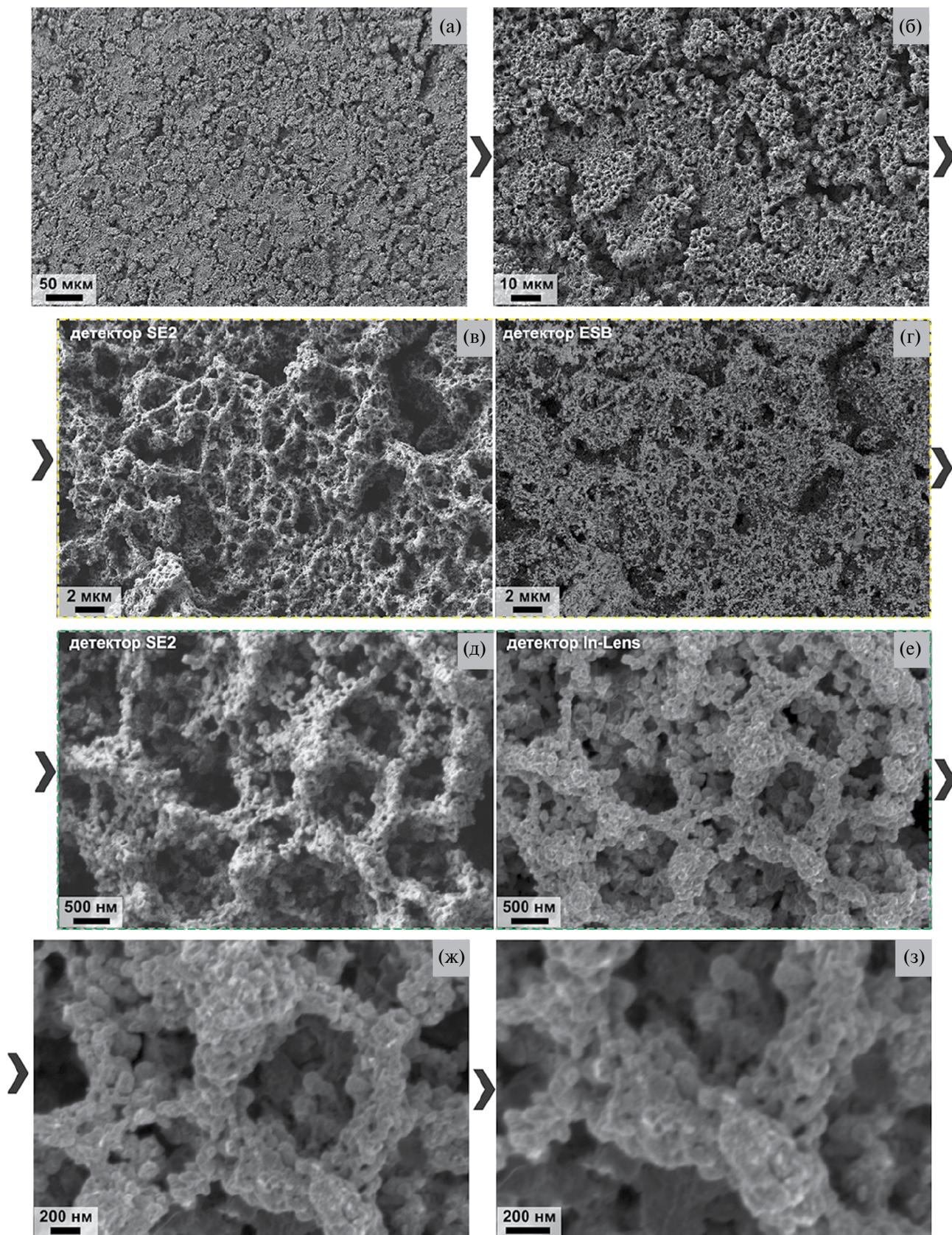


Рис. 6. Микроструктура поверхности образца $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графит})}$ после воздействия сверхзвукового потока диссоциированного азота на периферии (по данным РЭМ): детекторы SE2 (а–в, д), ESB (г) и In-Lens (е–з).

сети с размером ячейки 0.5–2 мкм (рис. 6). Столь различная морфология позволяет предположить и различие в химическом составе материалов. Элементный EDX-анализ не зафиксировал на поверхности кремния. При этом, несмотря на невысокую надежность определения легких элементов (В, N, С, О), можно сделать осторожный вывод о том, что содержание азота на поверхности материала после воздействия значительно выше в центре по сравнению с периферийными регионами.

Для дополнительного подтверждения присутствия образовавшегося углерода в продуктах взаимодействия керамики и потока диссоциированного азота изучено термическое поведение отбранного с поверхности с периферийной области образцов черного порошка в токе воздуха в интервале 20–600°C. Несмотря на низкую точность эксперимента из-за использованной навески 0.17 мг, установлено, что даже при низких температурах (<200°C) наблюдается прирост массы, который может быть отнесен к окислению нанодисперсного Hf(N, С). При температуре ~220°C наблюдается потеря массы ~0.6–0.7%, которая, вероятно, связана с десорбцией воды и других газов. В интервале же температур 280–470°C на фоне общей тенденции к росту массы за счет продолжающегося окисления карбонитрида или примеси диборида гафния происходит также ступенчатая потеря массы, которая может быть обусловлена окислением присутствующего углерода.

Суммирование имеющихся экспериментальных данных (как сведений об изменении температуры поверхности, так и результатов физико-химических обследований поверхности) позволяет предположить, что в результате взаимодействия компонентов ультравысокотемпературной керамики (HfB₂ и SiC) с высокоскоростным потоком диссоциированного азота уже при температуре ~1400–1700°C начинают образовываться как летучие продукты реакций (что приводит, например, к удалению кремния), так и твердофазные, в частности, нитрид гафния с примесью углерода в кристаллической решетке Hf(N, С) и свободный углерод. Образование в ходе реакций с участием газовой фазы наноструктурированных частиц в виде дендритов приводит к их частичной абляции под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного азота, проявляющейся в пульсации температуры поверхности. Особенно это проявляется в центральной области, в которой присутствуют лишь плотные ограниченные частицы, а мелкие наночастицы, образующие сетчатые структуры

на периферии образца, не наблюдаются. Кроме того, на рентгенограмме центрального участка явно заметно снижение интенсивности и без того малоинтенсивных рефлексов фазы Hf(N, С), что может подтверждать несплошность поверхностного слоя продуктов азотирования. По всей видимости, легкие дендритоподобные наночастицы черного цвета, имеющие плохую адгезию к поверхности керамического материала HfB₂–SiC–C_(графен), в первую очередь уносятся газовым потоком в центре образца, но остаются на периферийных участках. Вероятно, неоднородность напора струи диссоциированного азота вызывает и неоднородность распределения продуктов реакций по поверхности образца как по химическому составу, так и по микроструктуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследований изучено взаимодействие ультравысокотемпературной композиционной керамики (HfB₂–30 об. % SiC)–2 об. % C_(графен) со сверхзвуковым потоком диссоциированного азота, вызывающего деструкцию поверхностных слоев материала.

Установлено, что по мере ступенчатого повышения мощности анодного питания плазмотрона при переходе от 45 к 50 кВт и, соответственно, теплового потока по отношению к высокотемпературной холодной медной стенке от 391 до 432 Вт см⁻², происходит резкий рост температуры поверхности с ~1750 до 2000–2100°C. Одновременно с этим фиксируется повышение спектрального коэффициента излучения ϵ_λ (при $\lambda = 0.9$ мкм) с ~0.5 до ~0.9. Такое существенное увеличение температуры поверхности образца может быть вызвано, вероятно, значительными изменениями в химическом составе и микроструктуре, которые приводят к повышению каталитичности по отношению к поверхностным реакциям рекомбинации атомарного азота и изменению оптических свойств. Кроме того, формирование пористого ажурного покрытия на основе продуктов реакции атомарного азота с HfB₂–SiC может препятствовать переносу поступающего с газовым потоком к лицевой поверхности образца тепла в его объем.

Совокупные данные РФА, Раман-спектроскопии, РЭМ и ДТС/ТГА свидетельствуют о том, что под воздействием высокоэнтальпийного потока диссоциированного азота на поверхности происходит химическое взаимодействие между HfB₂, SiC и атомарным азотом, которое приводит к удалению кремнийсодержащих продуктов

и формированию наноструктурированного композита, содержащего Hf(N, C) и углерод. При этом в центральной области присутствуют более крупные ограненные частицы, а на периферии на поверхности сконцентрированы агломераты частиц размером 30–60 нм, объединенные в сетевидные образования, вероятно, содержащие также и аморфный углерод. Отсутствие таких иерархически организованных рыхлых структур на поверхности в центре образца может быть связано с их преимущественной абляцией высокоскоростным газовым потоком из-за их низкой прочности и плохой адгезии к поверхности материала.

Резюмируя, следует отметить необходимость систематических исследований поведения материалов на основе ZrB_2/HfB_2-SiC под воздействием высокоскоростных газовых потоков – азота и диоксида углерода, включая смесевые составы, которые могут быть чрезвычайно полезны для изучения возможности применения данной керамики для освоения космического пространства, планет, атмосфера которых значительно отличается от Земной.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-10083, <https://rscf.ru/project/22-79-10083/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 14. P. 1669. <https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>
2. *Zhao K., Ye F., Cheng L. et al. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 16. P. 7241. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.046>
3. *Thimmappa S.K., Golla B.R., VV B.P. // Silicon.* 2022. V. 14. № 18. P. 12049. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01945-8>
4. *Nisar A., Hassan R., Agarwal A. et al. // Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 7. P. 8852. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.199>
5. *Aguirre T.G., Lamm B.W., Cramer C.L. et al. // Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 6. P. 7344. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.314>
6. *Sonber J.K., Murthy T.S.R.C., Majumdar S. et al. // Mater. Perform. Charact.* 2021. V. 10. № 2. P. 20200133. <https://doi.org/10.1520/MPC20200133>
7. *Golla B.R., Mukhopadhyay A., Basu B. et al. // Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 111. P. 100651. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100651>
8. *Verma V., Cheverikin V., Cãmara Cozza R. // Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2020. V. 17. № 6. P. 2509. <https://doi.org/10.1111/ijac.13567>
9. *Ni D., Cheng Y., Zhang J. et al. // J. Adv. Ceram.* 2022. V. 11. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0550-6>
10. *Voroitilo S., Potanin A.Y., Iatsyuk I. V. et al. // Adv. Eng. Mater.* 2018. V. 20. № 8. <https://doi.org/10.1002/adem.201800200>
11. *Savino R., Criscuolo L., Di Martino G.D. et al. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. № 8. P. 2937. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.043>
12. *Jin X., Fan X., Lu C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.013>
13. *Astapov A.N., Zhestkov B.E., Senyuev I.V. et al. // Methodology of studying high-velocity plasma flow impact on high-temperature materials, in: 2023: p. 210009. https://doi.org/10.1063/5.0109458*
14. *Tang S., Hu C. // J. Mater. Sci. Technol.* 2017. V. 33. № 2. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.004>
15. *Ye Z., Zeng Y., Xiong X. et al. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 15. P. 6718. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.043>
16. *Bianco G., Nisar A., Zhang C. et al. // J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. № 3. P. 1939. <https://doi.org/10.1111/jace.18218>
17. *Han T., Huang J., Sant G. et al. // J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. № 11. P. 6851. <https://doi.org/10.1111/jace.18636>
18. *Jin X., He R., Zhang X. et al. // J. Alloys Compd.* 2013. V. 566. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.067>
19. *Jin H., Zhang S., Hao Y. et al. // Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 17. P. 28532. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.062>
20. *Kováčová Z., Orovčík L., Sedláček J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 12. P. 3829. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.060>
21. *Mungiguerra S., Cecere A., Savino R. et al. // Corros. Sci.* 2021. V. 178. P. 109067. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109067>
22. *Squire T.H., Marschall J. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. № 11. P. 2239. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.026>
23. *Monteverde F., Savino R. // J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 7. P. 2282. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05226.x>
24. *Zhao L., Hou C., Jin X. et al. // Adv. Eng. Mater.* 2023. V. 25. № 8. P. 2201313. <https://doi.org/10.1002/adem.202201313>

25. *Chen H., Xiang H., Dai F.-Z. et al.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 35. № 10. P. 2404.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.059>
26. *Wang S., Chen H., Li Y. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 9. P. 3905.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.070>
27. *Povolny S.J., Seidel G.D., Tallon C.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 8. P. 11502.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.006>
28. *Nisar A., Zhang C., Boesl B. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 16. P. 25845.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.066>
29. *Hoque M.S. Bin, Milich M., Akhanda M.S. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 11. P. 4581.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.065>
30. *Popov O., Vishnyakov V.* // *Materialia.* 2023. V. 32. P. 101890.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101890>
31. *Meng J., Fang H., Wang H. et al.* // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2023. V. 20. № 3. P. 1350.
<https://doi.org/10.1111/ijac.14336>
32. *Bai Y., Wang P., Zhang B. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. V. 42. № 7. P. 3107.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.030>
33. *Bannykh D., Utkin A., Baklanova N.* // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. V. 84. P. 105023.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105023>
34. *Bannykh D., Utkin A., Baklanova N.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 11. P. 12451.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.035>
35. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1697.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140079>
36. *Venkatesh V.S.S., Prasad K., Patnaik L.* // *Silicon.* 2023. V. 15. № 7. P. 3339.
<https://doi.org/10.1007/s12633-022-02263-9>
37. *Wei Y., Ye F., Cheng L.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 12. P. 5183.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.04.046>
38. *Jyoti, Tiwari M., Singh A. et al.* // *Vacuum.* 2023. V. 214. P. 112199.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112199>
39. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 14. P. 1772.
<https://doi.org/10.1134/S003602361814005X>
40. *Binner J., Porter M., Baker B. et al.* // *Int. Mater. Rev.* 2019. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1652006>
41. *Chen Y.* // *Ceram. – Silikaty.* 2023. V. 67. № 3. P. 260.
<https://doi.org/10.13168/cs.2023.0026>
42. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. V. 42. № 1. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.020>
43. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 9. P. 1405.
<https://doi.org/10.1134/S003602362109014X>
44. *Marschall J., Pejakovic D., Fahrenholtz W.G. et al.* // *J. Thermophys. Heat Transf.* 2012. V. 26. № 4. P. 559.
<https://doi.org/10.2514/1.T3798>
45. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 2050.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601866>
46. *Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 11. P. 1269.
<https://doi.org/10.1134/S003602361311017X>
47. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 4. P. 421.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618040186>
48. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 4. P. 1093.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.023>
49. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 11. P. 1298.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614110217>
50. *Monteverde F., Savino R., De Stefano Fumo M.* // *Corros. Sci.* 2011. V. 53. № 3. P. 922.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.018>
51. *Justin J.-F., Julian-Jankowiak A., Guérineau V. et al.* // *CEAS Aeronaut. J.* 2020. V. 11. № 3. P. 651.
<https://doi.org/10.1007/s13272-020-00445-y>
52. *Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 1. P. 338.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04927.x>
53. *Cecere A., Savino R., Allouis C. et al.* // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2015. V. 91. P. 747.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.08.029>
54. *Kolesnikov A.F., Kuznetsov N.T., Murav'eva T.I. et al.* // *Fluid Dyn.* 2022. V. 57. № 4. P. 513.
<https://doi.org/10.1134/S0015462822040061>
55. *Simonenko E.P., Kolesnikov A.F., Chaplygin A.V. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. № 17. P. 13634.
<https://doi.org/10.3390/ijms241713634>
56. *Monteverde F., Savino R.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. № 16. P. 4797.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.201>
57. *Savino R., De Stefano Fumo M., Silvestroni L. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. № 9. P. 1899.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.021>
58. *Alosime E.M., Alsuhybani M.S., Almeataq M.S.* // *Materials (Basel).* 2021. V. 14. № 2. P. 392.
<https://doi.org/10.3390/ma14020392>
59. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // *Materials (Basel).* 2022. V. 15. № 23. P. 8507.
<https://doi.org/10.3390/ma15238507>
60. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618010187>

61. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 386.
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05029-9>
62. *Gordeev A.* // VKI, RTO AVT/VKI Spec. Course Meas. Tech. High Enthalpy Plasma Flows 1999.
<https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADP010736>
63. ASTM E422-05(2016). Standard Test Method for Measuring Heat Flux Using a Water-Cooled Calorimeter // ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
64. *Holleck H.* // J. Nucl. Mater. 1967. V. 21. № 1. P. 14.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(67\)90724-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90724-6)
65. *Wyckoff R.W.G.* // Cryst. Struct. 1963. V. 1. P. 85.
66. *Aigner K., Lengauer W., Rafaja D. et al.* // J. Alloys Compd. 1994. V. 215. № 1–2. P. 121.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90828-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90828-1)
67. *Lengauer W., Binder S., Aigner K. et al.* // J. Alloys Compd. 1995. V. 217. № 1. P. 137.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01315-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01315-9)
68. *Nakashima S., Harima H.* // Phys. Status Solidi. 1997. V. 162. № 1. P. 39.
[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)
69. *Ghosh D., Subhash G., Orlovskaya N.* // Acta Mater. 2008. V. 56. № 18. P. 5345.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.07.031>
70. *Guo J., Zhang L., Fujita T. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 6. P. 060102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.060102>
71. *Shapkin N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 629.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050168>
72. *Lin J., Jin H., Ge X. et al.* // Mater. Today Commun. 2021. V. 28. P. 102540.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102540>
73. *Zhan-Hui D., Li-Xia Q., Bin Y. et al.* // Chinese Phys. Lett. 2010. V. 27. № 8. P. 086106.
<https://doi.org/10.1088/0256-307X/27/8/086106>
74. *Gu Z., Hu C., Fan X. et al.* // Acta Mater. 2014. V. 81. P. 315.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.040>
75. *Wipf H., Klein M.V., Williams W.S.* // Phys. Status Solidi. 1981. V. 108. № 2. P. 489.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221080225>
76. *Fan S., Singh S., Xu X. et al.* // npj Quantum Mater. 2022. V. 7. № 1. P. 32.
<https://doi.org/10.1038/s41535-022-00436-8>
77. *Soignard E., McMillan P.F.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 18. P. 3533.
<https://doi.org/10.1021/cm049797+>

**SURFACE TRANSFORMATION
 OF ULTRAHIGH-TEMPERATURE CERAMICS HfB₂-SiC-C_(graphene)
 UNDER THE INFLUENCE
 OF HIGH-SPEED DISSOCIATED NITROGEN JETS**

**E. P. Simonenko^{a,*}, A. F. Kolesnikov^b, A. V. Chaplygin^b, A. S. Lysenkov^c,
 I. A. Nagornov^a, I. V. Lukomskii^b, S. S. Galkin^b, A. S. Mokrushin^a,
 N. P. Simonenko^a, N. T. Kuznetsov^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^b*Ishlinskii Institute of Problems of Mechanics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119526 Russia*

^c*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

^{*}*e-mail: ep_simonenko@mail.ru*

In order to study the promising potential of HfB₂-30 vol % SiC ultrahigh-temperature ceramic materials modified with low amounts of reduced graphene oxide for the creation of aerospace equipment intended for use in N₂-based atmospheres, the effect of high-speed dissociated nitrogen flow on it has been investigated. It has been established that under the chosen conditions of exposure during the stepwise increase of the anode power supply of plasma torch and, accordingly, the influencing heat flux, at certain parameters there is a sharp increase in the surface temperature from ~1750 to 2000–2100°C. At the same time, further increase of the heat flux has no obvious and proportional effect on the temperature of the sample surface, which may indicate its high catalyticity with respect to the reactions of surface recombination of atomic nitrogen. It is shown that the surface layers of the material undergo chemical transformation (removal of silicon-containing substances, formation of a new phase based on HfN), which is accompanied by a significant change in the microstructure (formation of dendrite-like structures), which affects the optical and catalytic characteristics of the surface.

Keywords: UHTC, graphene, HfB₂, SiC, high-enthalpy nitrogen jet, induction plasmatron