

УДК 629.786.085

- Фролов Г. А.** доктор технических наук, заведующий отделом Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: g_frolov@ukr.net;
- Евдокименко Ю.И.** научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: yevd@meta.ua;
- Кисель В. М.** старший научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: vyacheslav.kysil@gmail.com;
- Бучаков С. В.** младший научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: vyacheslav.kysil@gmail.com

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ ДЛЯ ТЕПЛОВОЙ ЗАЩИТЫ ИЗДЕЛИЙ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

В работе рассмотрена возможность защиты углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) от окислительного воздействия путем нанесения покрытий на основе ультравысокотемпературной керамики (УВТК). Приводится методика термоэрозионных испытаний и их результаты. Установлено, что в условиях термоэрозионного воздействия сверхзвукового потока продуктов сгорания стехиометричной воздушно-топливной смеси при температуре поверхности около 1500 °С покрытия УВТК состава $ZrB_2-15MoSi_2$ обеспечивают увеличение времени эксплуатации УУКМ до начала разрушения поверхности не менее чем на 20 минут, потока продуктов сгорания кислородно-топливной смеси с коэффициентом избытка окислителя $\alpha = 2,5$ при температуре поверхности 1600 °С – в течение не менее 10 минут.

Ключевые слова: ультравысокотемпературная керамика, углерод-углеродный композиционный материал, плазменное покрытие, термоэрозионные испытания, сверхзвуковые потоки, продукты сгорания.

Введение

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), благодаря уникальному сочетанию их термомеханических свойств – высокой теплопроводности, низкому коэффициенту термического расширения и малой плотности – широко используются в аэрокосмической и ракетной технике для изготовления высоконагруженных компонентов, работающих при высоких температурах. Основными недостатками УУКМ являются их низкая стойкость к окислению, начинающая проявляться при температурах более 450 °С, и высокая стоимость производства (для 3D и 4D структур армирования – до 3300 \$/кг и более), обусловленная высокими сложностью и длительностью технологического цикла (4 – 12 месяцев).

Для защиты промышленных УУКМ от высокотемпературного окисления применяют главным образом карбидокремневые покрытия, получаемые химическим газофазным осаждением с использованием кремнийсодержащих газов или пропиткой жидким кремнием с его карбидизацией [1]. Эти весьма дорогостоящие

технологии имеют ограничения по габаритам изделий, при этом такие покрытия из SiC не имеют достаточной стойкости к термоэрозионному воздействию высокотемпературного высокоскоростного воздушного потока, характерному, в частности, для условий гиперзвукового полета. Поэтому на протяжении последних десятилетий ведутся интенсивные исследования альтернативных или дополнительных покрытий на УУКМ – более стойких к высокотемпературному окислению и термоэрозии, более экономичных и пригодных для нанесения на крупногабаритные изделия – и методов их нанесения. Согласно недавно опубликованному обзору последних достижений для защиты УУКМ от окисления при температурах более 1000 °С наиболее перспективны покрытия из ультравысокотемпературной керамики (УВТК) на основе карбидов, нитридов и боридов переходных металлов IV_B и V_B групп периодической таблицы элементов. Они наносятся диффузным насыщением, химическим осаждением из газовой фазы, плазменным напылением или шликерным методом [2]. Как правило, покрытия наносят на подслои из карбида кремния,

формируемый в процессе изготовления УУКМ, а не непосредственно на его поверхность.

УВТК на основе диборидов циркония и гафния привлекают особое внимание разработчиков высокотемпературных материалов для аэрокосмической индустрии [3], причем при соизмеримых теплофизических и защитных свойствах УВТК на основе ZrB_2 имеет существенно меньшую плотность и стоимость.

Среди перечисленных методов нанесения покрытий плазменное напыление обладает наибольшими технологичностью, производительностью и экономической эффективностью, практически не ограничено размерами покрываемого изделия и проводится на автоматизированных линиях [4].

Тепловые испытания покрытий на УУКМ для определения их стойкости к условиям гиперзвукового полета в настоящее время проводятся главным образом в условиях нагрева пламенем кислород-ацетиленовых горелок и потоками воздушной плазмы, генерируемыми электродуговыми плазматронами [2]. Первые просты и доступны материаловедам на самых ранних этапах разработки покрытий, воспроизводят характерные для эксплуатационных условий тепловые нагрузки и окислительный потенциал рабочей среды, но не обеспечивают термоэрозионного воздействия её высокоскоростного потока [5]. Вторые в достаточной мере воспроизводят основные факторы аэродинамического нагрева, но довольно дороги (особенно при проведении ресурсных испытаний с длительностью, исчисляемой часами) и обычно проводятся для окончательной аттестации разработанных материалов и покрытий [6]. В последнее время, с распространением технологии высокоскоростного газопламенного напыления и появлением соответствующего оборудования, для проведения тепловых испытаний материалов аэрокосмической техники стали применять сверхзвуковые ВГПН-горелки, работающие на кислородно-топливных смесях [7]. Применение химических газогенераторов позволяет с достаточной для материалovedческого исследования точностью воспроизводить условия гиперзвукового полета на обтекаемых поверхностях при давлениях торможения выше атмосферного, при этом стоимость испытаний, по сравнению с испытаниями на плазматронах, существенно снижается, особенно при использовании воздушно-топливных горючих смесей [8].

1. Постановка задачи

С целью определения защитных свойств плазменного покрытия из УВТК состава $ZrB_2-15MoSi_2$ на УУКМ в условиях воздействия окислительного высокоскоростного, высокотемпературного газового потока, модели-

рующего термоэрозионное и термохимическое воздействие условий гиперзвукового полета, были проведены тепловые испытания образцов покрытия в сверхзвуковых струях продуктов сгорания керосина в воздухе и кислороде при температуре поверхности до $1650\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении торможения выше атмосферного.

Испытания являлись заключительным этапом разработки и исследования УВТК, проводившейся в рамках международного (Украина, Италия, Испания, ФРГ) проекта Седьмой рамочной программы ЕС – LIGHT-TPS No. 607182, направленного на создание материалов тепловой защиты многоразовых космических аппаратов.

2. Материалы и образцы с покрытиями для испытаний

Покрытия из порошка состава $ZrB_2-15MoSi_2$, разработанного в ИПМ НАН Украины под руководством чл.-кор. О.Н. Григорьева, были нанесены на подложки из УУКМ плазменным напылением в защитной среде потока азота с использованием в качестве плазмообразующего газа аргон-водородной смеси. Нанесение покрытий было проведено компанией Tescalia (Испания) под руководством доктора Марии Парко (MariaParco).

Подложки толщиной 5 мм из штатного УУКМ аэрокосмического назначения были предоставлены Германским центром авиации и космонавтики (DLR). УУКМ представляет собой высокоплотный (плотность $1,88\text{ г/см}^3$) композит 3D структуры с диффузионным карбидокремниевым покрытием.

Для испытаний были предоставлены два образца (пластины $50\times 24\text{ мм}$) с покрытием состава $ZrB_2-15\%$ (мас.) $MoSi_2$ толщиной 0,4 мм (образец №02) и 0,7 мм (образец №05). Микроструктура покрытий – гранульная, их пористость не превышает 7,5%, поры локализованы на границах гранул. Прилегание покрытия к подложке плотное, с минимумом дефектов на границе.

Внешний вид поверхности плазменного покрытия из УВТК показан на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид поверхности УВТК-покрытия (ширина поля – 3,5 мм)

3. Методика испытаний

Испытания проводили в сверхзвуковых потоках продуктов сгорания керосина в воздухе (сверхзвуковая воздушно-топливная горелка ГВО-2М с диаметром критического сечения сопла 11 мм, выходного сечения – 15 мм) и в кислороде (сверхзвуковая кислородно-топливная горелка ККР-6 с диаметром критического сечения сопла 6 мм, выходного сечения – 8 мм). Давление в камере сгорания (КС) горелки ГВО-2М во всех испытаниях составляло 0,8 МПа, горелки ККР-6 – 0,67 МПа, обеспечивая истечение, близкое к расчетному. Температуру истекающего потока регулировали подачей горючего, изменяя коэффициент избытка окислителя в КС в диапазоне $\alpha = 1,1-2,5$ (горелка ГВО-2М) и $\alpha = 1,5-4,5$ (горелка ККР-6). В табл. 1 показаны расчетные значения параметров истекающего потока при значениях коэффициента избытка окислителя на рабочих режимах для воздушно-керосиновых смесей, в табл. 2 – для кислородно-керосиновых смесей (с учетом тепловых потерь в систему водяного охлаждения горелки).

Таблица 1. Параметры газового потока в выходном сечении сопла горелки ГВО-2М в зависимости от коэффициента избытка окислителя ($P_{КС} = 0,8$ МПа)

Кэф-фиц. избытка окислителя	Температура, °С		Скорость потока, м/с	Содержание кислорода, % (мас.)
	торможения	в потоке		
1,0	2106	1322	1541	0,28
1,1	2013	1235	1501	1,9
1,2	1901	1141	1459	3,5
1,5	1610	919	1354	7,3
1,7	1460	809	1298	9,1
2,0	1281	680	1228	11,2
2,5	1067	529	1139	13,5

Таблица 2. Параметры газового потока в выходном сечении сопла горелки ККР-6 в зависимости от коэффициента избытка окислителя ($P_{КС} = 0,67$ МПа)

Кэф-фиц. избытка окислителя	Температура, °С		Скорость потока, м/с	Содержание кислорода, % (мас.)
	торможения	в потоке		
2,5	2324	1560	1602	53,58
3	2135	1382	1525	60,58
3,5	2026	1134	1456	65,81
4	1791	1068	1396	69,84
4,5	1662	948	1343	72,99

На рабочем режиме горелки ГВО-2М ($\alpha = 1,1$) содержание свободного кислорода в продуктах сгорания в воздухе на порядок меньше, чем в воздухе ($21,3\%_{\text{мас}}$), в продуктах сгорания в кислороде на рабочих режимах горелки ККР-6 в этих испытаниях оно в 2,5 раза выше, чем в воздухе.

Образцы закрепляли на держателе линейного манипулятора как показано на (рис. 2, а) и вводили в поток при работе горелки на режиме с максимальным значением коэффициента избытка окислителя, затем в течение 60-100 секунд подачей керосина коэффициент избытка окислителя плавно уменьшали, соответственно повышая температуру продуктов сгорания и температуру образца до заданной. Температуру поверхности образца в центре пятна нагрева контролировали по показаниям (с одновременной записью) двух пирометров с лазерным наведением:

1) пирометром INFRATHERM Converter IGA 100 (IMPAC ElectronicGmb, ФРГ) с диапазоном измеряемых температур 350-800 °С и длиной волны $\lambda=1,451,8\mu\text{м}$.

2) пирометром IMPAC ISQ 5-LO MB-30 (LumaSenseTechnologies, США) с диапазоном измеряемых температур 1000-3000 °С, работающим в двухцветном режиме на длинах волн $\lambda = 0,9\mu\text{м}$ (канал №1) и $\lambda = 1,05\mu\text{м}$ (канал №2) и измеряющим истинную температуру поверхности.

На основании записанных термограмм яркостной (при заданном на монохромном пирометре значении коэффициента излучения $\epsilon = 1$) и истинной температур для каждого испытания рассчитывался коэффициент излучения покрытия.

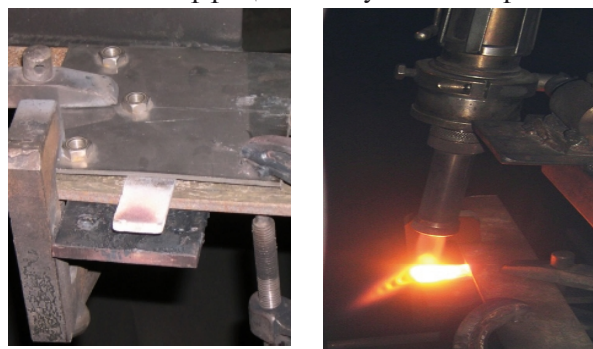


Рис. 2. Крепление образца при термоэрозионных испытаниях УВТК-покрытий (а) и вид образца в процессе испытаний в струе горелки ГВО-2М (б)

После каждого испытания фиксировали на фото и оценивали под микроскопом состояние поверхности в пятне нагрева покрытия и микрометром измеряли линейный унос.

Испытания проводили сериями, в которых локация пятна нагрева (диаметр – 20 мм) оставалась неизменной на одной из коротких сторон образца. Испытания маркировали номером образца, буквенным обозначением серии и порядковым номером испытания в серии. В про-

дуктах сгорания в воздухе были проведены серии испытаний 02А и 02В, в продуктах сгорания в кислороде – серия 05D, кроме того, в этих же условиях были для сравнения проведены испытания УУКМ без покрытия – серии 04С и 03Е.

Испытания в каждой серии прекращали после явной потери работоспособности покрытия, под которой понимали его разрушение на всю глубину.

В серии 02А, в которой производилась отработка методики и режима испытаний, центр пятна нагрева располагался на расстоянии 15 мм от края образца, натекание струи было ортогональным, во всех остальных сериях центр пятна нагрева располагали на расстоянии около 5 мм от края, а натекание струи осуществлялось под углом 80° к поверхности для отклонения потока в сторону, противоположную зажатому концу образца, так, что часть потока не попадала на образец (рис. 2, б).

Расстояние между выходным сечением горелки и поверхностью образца в серии 02А последовательно снижали с 95 мм, повышая температуру поверхности, в испытаниях 02А5 – 02А8 и всех последующих оно составляло 40 мм, что обеспечивало заданную температуру поверхности при максимальном окислительном потенциале продуктов сгорания. На этой дистанции давление торможения струи горелки ГВО-2М составляло 0,48 МПа, горелки ККР-6 – 4,0 МПа.

Расчеты показывают, что условия термоэрозионного воздействия продуктов сгорания в кислороде (температура торможения на поверхности образца – более 2100 °С, давление торможения – 0,4МПа) примерно соответствуют условиям полета гиперзвукового летательного аппарата на высоте 20 км со скоростью 1920 м/с (6,5 М) и в обоих случаях испытаний в значительной степени моделируют условия в сверхзвуковой части сопла твердотопливного ракетного двигателя.

4. Испытания в потоке продуктов сгорания воздушно-топливной смеси

В потоке продуктов сгорания воздушно-топливной смеси были проведены две серии испытаний – пробная серия 02А и основная 02В.

Базовая продолжительность испытания после достижения заданной температуры составляла 60 с в испытаниях 02А1, 02А2, 02А3, 02А7, 02А8 и 120 с во всех остальных испытаниях.

В серии 02А проведены восемь испытаний, состоящих из одного цикла нагрева, после каждого проводился визуальный контроль поверхности образца. Серия 02В включала многоцикловые испытания 02В1, 02В3 (по 3 цикла) и 02В2 (четыре цикла), в процессе которых между циклами нагрева образцы оставались в потоке при температуре поверхности около 700 °С, в это время производился их осмотр, что

и определяло длительность выдержки между циклами нагрева. Термограммы температуры поверхности покрытия в процессе этих испытаний показаны на рис. 3, стадии деградации покрытия после них – на рис. 4 и 5.

В первых пяти испытаниях серии 02А заданную температуру поверхности покрытия последовательно повышали с 1100 °С до 1600 °С, в дальнейших испытаниях она оставалась на этом уровне (рис. 3, а и б).

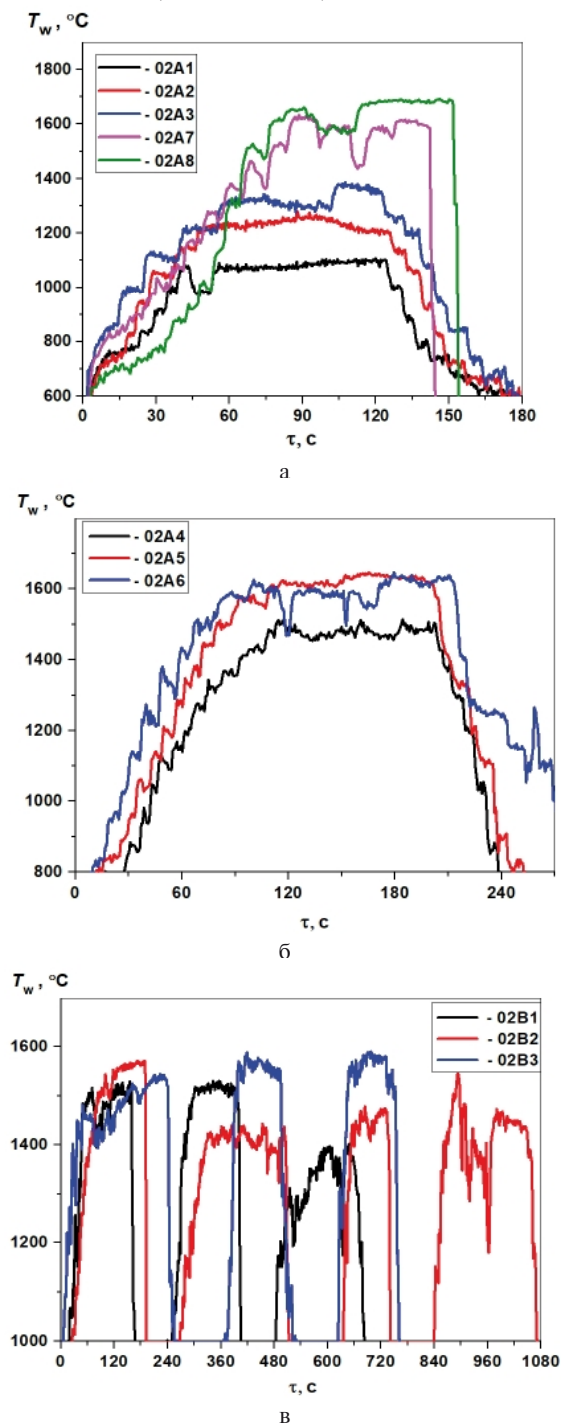


Рис. 3. Температура поверхности образца № 2 в процессе термоэрозионных испытаний: а – испытания 02А1, 02А2, 02А3, 02А7 и 02А8; б – 02А4, 02А5 и 02А6; в – испытания серии 02В

После испытаний 02A1 (определяющая температура, т.е. среднеинтегральная температура поверхности за время на рабочем режиме 71 с, в нём составила 1063 °С), 02A2 (1239 °С, 79 с) и 02A3 (1326 °С, 66 с) внешний вид покрытия практически не изменился, наблюдалось лишь некоторое осветление пятна нагрева (рис. 4, а), сопровождающееся снижением коэффициента излучения с начального значения $\varepsilon = 0,80$ до $\varepsilon = 0,68$, после испытания 02A4 (1471 °С, 114 с) пятно нагрева выглядело значительно светлее ($\varepsilon = 0,68$).



Рис. 4. Внешний вид поверхности в области пятна нагрева образца №02 после термоэрозионных испытаний серии 02А: а – после испытания 02А3; б – 02А5; в – 02А6; г – 02А8

В испытаниях 02A5 – 02A8 определяющая температура поверхности находилась в диапазоне 1571-1645 °С, суммарное время экспозиции при этих температурах составило 513 с, при этом на протяжении последних 35 секунд испытания 02A8 температура стабильно удерживалась на уровне 1690 °С.

При этом происходила очевидная деградация покрытия, его цвет темнел (коэффициент излучения увеличился до $\varepsilon = 0,77$), но в целом оно сохранило целостность, хотя на периферии пятна нагрева образовались дефекты и сколы, очевидно вызванные термическими напряжениями на его границе из-за градиента температуры на ней (по результатам пирометрических измерений – до 150 К/мм), усиленных краевым эффектом.

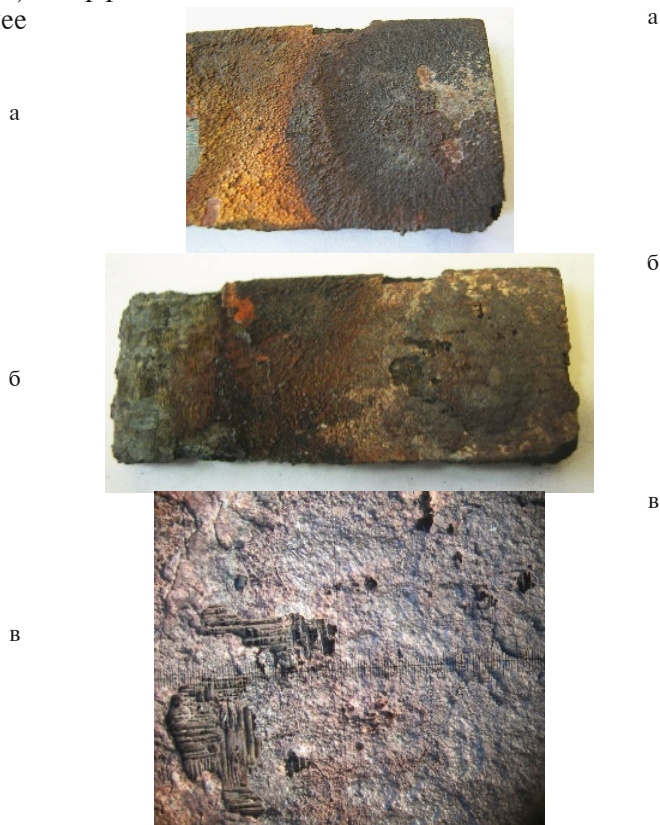


Рис. 5. Внешний вид поверхности образца №02 после термоэрозионных испытаний серии 02В: а – после испытания 02В1; б – после испытания 02В3; в – то же увеличено (ширина поля – 14 мм)

В испытаниях серии 02В образец суммарно (в десяти циклах нагрева) экспонировался в потоке 1322 секунд при определяющей в серии температуре поверхности 1466 °С, причем общее время экспонирования при температурах поверхности более 1500 °С составило 437 секунд (рис. 3, в). После испытания 02В1 произошли локальные повреждения поверхностного слоя покрытия без нарушения его сквозной целостности и работоспособности (рис. 5,а), усилившиеся после испытания 02В2. Тем не менее после второго цикла нагрева в испытании 02В3 (при суммарном времени наработки в девяти циклах 1213 с) покрытие сохраняло целостность и обеспечивало защиту УУКМ-подложки. После завершения испытания 02В3 покрытие было разрушено до подложки на двух участках с характерным размером 5 мм и на нескольких – с характерным

размером 1 мм (рис. 5, б). Основные разрушения локализованы на границе пятна нагрева – в зоне наибольших термических напряжений (рис. 5, в). В центральной части пятна нагрева покрытие сохранило целостность. Это позволило провести металлографическое исследование его поперечного шлифа, показавшее, что суммарный линейный унос покрытия в серии в его центре составил порядка 150 мкм (38% своей первоначальной толщины), соответственно, средняя скорость линейного уноса в ней – 0,19 км/с. При этом, толщина окисленного слоя в покрытии не превышает 60 мкм.

Для сравнения были проведены два испытания в тех же условиях нагрева материала подложки – углерод-углеродного композиционного материала. Испытания проводили на образце №04 (УУКМ-подложка без покрытия). Маркировка испытаний – серия 04С. Были проведены два испытания – 04С1и 04С2 (с двумя циклами нагрева), запись температур поверхности – на рис. 6, внешний вид поверхности после испытаний – на рис. 7.

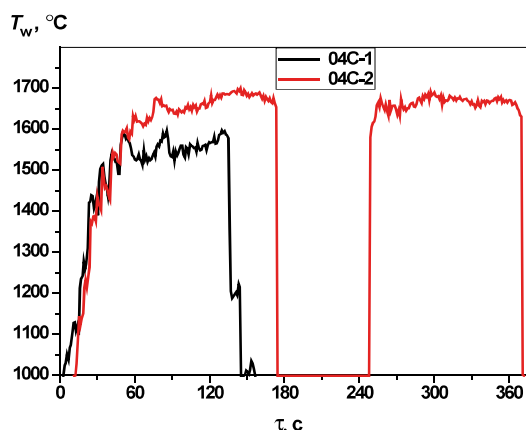


Рис. 6. Температура поверхности образца № 04 в процессе испытаний серии 04С (УУКМ-подложка)

Определяющая температура за 95 секунд испытания 04С1 составила 1553 °С. В процессе этого испытания было замечено, что заданный уровень температуры (1500 °С) был достигнут при значительно меньшем значении температуры в камере сгорания горелки, чем при испытаниях покрытий, что, вероятно, вызвано выделением тепла при окислении углерода. Поэтому испытания 04С2 проводили на том же режиме горелки, что и в испытаниях серии 02В. В результате уровень определяющей температуры превысил в обоих циклах нагрева этого испытания 1660 °С, при максимальной достигнутой температуре 1699 °С и при общей продолжительности экспозиции 234 с.

В результате испытаний линейный унос УУКМ составил не менее 0,5 мм, а его поверх-

ность на всей площади пятна нагрева оказалась поврежденной еще на глубину не менее 0,5 мм. Повреждение имеет характер «вымывания» углеродной матрицы с сохранением армирующего каркаса (рис. 7,б). Общая толщина унесенного и разрушенного слоев составляет не менее 1 мм (т.е. 20 % толщины образца), что при общей наработке в серии 329 с соответствует линейной скорости разрушения 3 мкм/с. Первоначальная толщина покрытий на образце № 02 составляла около 0,4 мм. Таким образом, линейная скорость термоэрозионного разрушения УУКМ практически нейтральным сверхзвуковым потоком продуктов сгорания в несколько раз превышает скорость разрушения УВТК-покрытий на УУКМ. За время экспозиции образца № 02 в потоке (1213 с без учета последнего перед разрушением цикла нагрева) разрушения в непокрытом УУКМ распространились бы на глубину 3,6 мм.



Рис. 7. Внешний вид поверхности образца №04 после испытаний серии 04С: а – после испытания 04С2; б – то же увеличено (ширина поля – 7,5 мм)

5. Испытания в потоке продуктов сгорания кислородно-топливной смеси

Были проведены две серии испытаний – 05D (образец № 05 с покрытием состава $ZrB_2-15MoSi_2$ толщиной 0,7 мм), и 03Е (образец УУКМ-подложки без покрытия).

Испытания проводили в струе сверхзвуковой кислородно-керосиновой горелки ККР-6 в одних условиях и на одном режиме её работы с коэффициентом избытка окислителя – $\alpha_{ок} = 1,58$.

Температура поверхности покрытия в процессе термоэрозионных испытаний в продуктах сгорания в кислороде приведена на рис. 8, внешний вид образцов после испытаний – на рис. 9 и 10.

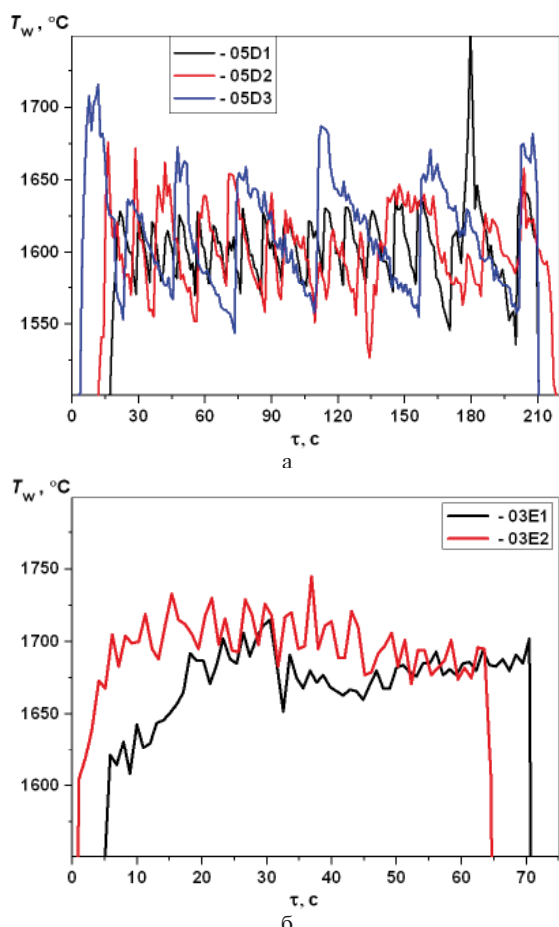


Рис. 8. Температура поверхности образцов в процессе термоэрозионных испытаний покрытия состава $ZrB_2-15MoSi_2$ в серии 05D (а) и непокрытой УУКМ-подложки в серии 03E (б)

Длительность экспозиции в трех испытаниях серии составила 602 с. После испытания 05D3 покрытие вне пятна нагрева растрескалось и частично отслоилось от подложки, при этом в самом пятне нагрева никаких внешних признаков разрушения покрытия не наблюдалось (рис. 9), происходило лишь изменение его цвета со снижением коэффициента излучения от начального значения $\varepsilon = 0,77$ до $\varepsilon = 0,42$ после завершения испытаний. Металлографическое исследование поперечного шлифа покрытия в плоскости центра пятна нагрева показало, что линейный унос покрытия в нём составил 380 мкм (более половины исходной толщины покрытия 700 мкм), что соответствует скорости линейного уноса 0,63 мкм/с. Оставшееся покрытие оказалось полностью окисленным на всю глубину до подложки, причем в процессе окисления УВТК его пористость выросла до более, чем 40%.

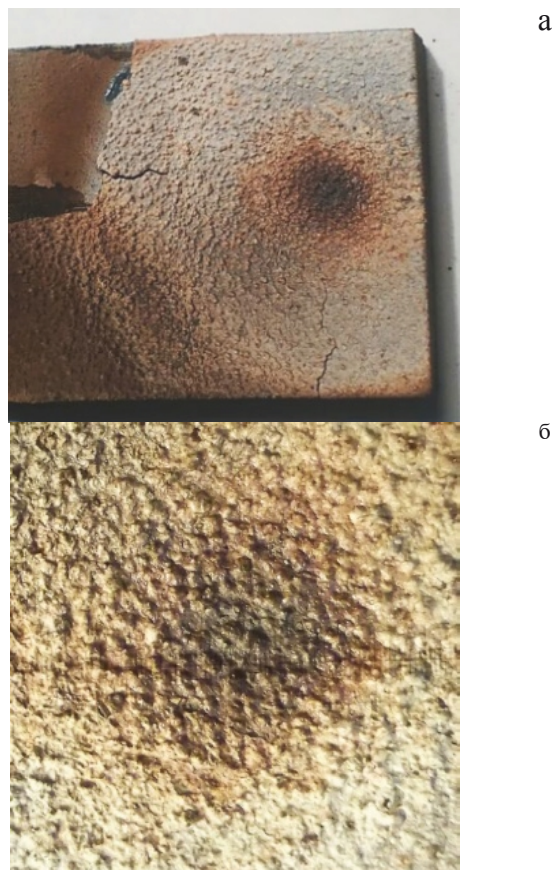


Рис. 9. Внешний вид поверхности покрытия после испытаний в продуктах сгорания в кислороде: а – внешний вид образца; б – вид пятна нагрева под микроскопом (ширина поля изображения – 11 мм)



Рис. 10. Внешний вид образца УУКМ-подложки после термоэрозионных испытаний в продуктах сгорания в кислороде в серии 03E

В серии 03E определяющая температура поверхности в двух испытаниях (каждое длительностью около 60 с) оказалась значительно выше – 1673 °C и 1695 °C, соответственно. За 129 с экспозиции в потоке унос УУКМ-подложки составил половину его первоначальной толщины – с учетом поврежденного слоя не менее 3 мм (рис. 10).

6. Сравнение результатов испытаний в потоках продуктов сгорания воздушно-топливной и кислородно-топливной смесей

Сравнение результатов испытаний в продуктах сгорания воздушно-топливных и кислородно-топливных смесей показывает, что они хорошо

коррелируют между собой. Покрытие состава $ZrB_2-15MoSi_2$ имеет высокую стойкость к высокотемпературному окислению в высокоскоростном газовом потоке, хотя, из-за высокой начальной пористости и, соответственно, проницаемости для кислорода, она существенно уступает стойкости монолитной УВТК. Характер процессов деградации и разрушения покрытия в слабоокислительном и высокоокислительном потоках, в принципе, идентичен, но протекают они в них с различной интенсивностью. Разрушению и уносу подвержена не сама УВТК, а образующийся на её поверхности оксидный слой, который по мере увеличения своей толщины становится все более пористым и менее прочным. УВТК-покрытие толщиной 700 мкм в высокоокислительном газовом потоке при определяющей температуре поверхности 1606 °С за 603 с практически исчерпало свой защитный потенциал, окислившись на всю оставшуюся глубину (320 мкм), в то время как покрытие толщиной 400 мкм в слабоокислительном потоке при определяющей температуре поверхности 1466 °С за 1322 с потеряло 150 мкм своей толщины и окислилось на 60 мкм глубины оставшейся части, сохранив таким образом слой УВТК в исходном состоянии толщиной 190 мкм и свои защитные свойства. Учитывая, что основные разрушения покрытия во всех случаях наблюдались на границе пятна нагрева либо его периферии, и были очевидно вызваны термическими напряжениями в нем вследствие резкой неоднородности температурного поля в этих зонах, можно предположить, что в условиях перекрытия пятном нагрева всей поверхности образца, время экспозиции покрытия в потоке до разрушения было бы существенно выше – по крайней мере, до полного его окисления.

Как и следовало ожидать, разрушение УУКМ без покрытия в окислительной среде происходит намного интенсивнее, чем в нейтральной – скорость линейного уноса составляет около 23 мкм/с (в испытаниях в продуктах сгорания в воздухе с учетом поврежденного слоя она была 3 мкм/с). Можно констатировать, что без дополнительной защиты УУКМ со штатным карбидокремниевым покрытием при рассматриваемых температурах и обтекании окислительной средой не может применяться в качестве многоразовой теплозащиты.

Выводы

1. Покрытие из УВТК состава $ZrB_2-15MoSi_2$ толщиной 400 мкм, нанесенное плазменным напылением на УУКМ, при определяющей температуре поверхности 1466 °С выдержало до разрушения 10 циклов нагрева сверхзвуковым

высокотемпературным газовым потоком продуктов сгорания воздушно-топливной смеси (содержание свободного кислорода 1-2%_{мас.}) общей длительностью более 20 минут, сохраняя на протяжении этого времени надежную адгезионную связь с подложкой и сквозную целостность. Разрушения покрытия происходили в виде локальных прогаров и выкрашиваний на периферии пятна нагрева и его границе без образования видимых трещин и нарушения адгезионной связи на сохраняющейся в центре пятна нагрева части покрытия с толщиной 250 мкм и глубиной окисленного слоя до 60 мкм. Скорость линейного уноса в указанных условиях составила 0,19 мкм/с.

2. Покрытие такого же состава толщиной 700 мкм при определяющей температуре поверхности 1606 °С выдержало до разрушения 3 цикла нагрева (длительность более 10 минут) потоком продуктов сгорания кислородно-топливной смеси (содержание свободного кислорода порядка 50%_{мас.}), сохраняя свои защитные свойства. К моменту разрушения покрытие потеряло более половины своей толщины (380 мкм) и было окислено на всю оставшуюся глубину, исчерпав таким образом весь свой защитный потенциал. Скорость линейного уноса составила 0,63 мкм/с.

3. УУКМ со штатным карбидокремниевым покрытием в рассмотренных условиях имеет скорость линейного уноса 3 мкм/с и 23 мкм/с, соответственно. Это позволяет сделать вывод о том, что окислительный потенциал высокоскоростного газового потока является определяющим фактором, от которого зависит интенсивность разрушения УВТК-покрытий и углерод-углеродных композитов.

4. Условия испытаний по термогазодинамическому воздействию соответствуют гиперзвуковому полету (5-8 М) на высотах 20-30 км, интенсивность термохимического воздействия при испытании в продуктах сгорания кислородно-топливной смеси превосходит воздействие гиперзвукового потока на всех представляющих практический интерес режимах полета не менее, чем на порядок.

5. Плазменное УВТК-покрытие состава $ZrB_2-15MoSi_2$ обеспечивает достаточную защиту УУКМ в условиях гиперзвукового потока при температуре поверхности 1600 °С на протяжении 10 минут, предотвращая за это время разрушение УУКМ на глубину 28 мм.

Заключение

Разработанное покрытие может быть применено как основное теплозащитное покрытие наружных и внутренних поверхностей газодинамических трактов и сопел ПВРД

одноразовых гиперзвуковых аппаратов и их аэродинамических поверхностей, а также в качестве аварийного теплозащитного покрытия структурных элементов многоразовых космических аппаратов, размещаемых под основной теплозащитой.

Литература

1. Синани И.Л. Перспективы разработки новых наукоемких технологий по герметизации изделий на основе УУКМ [Текст] / И.Л. Синани, В.М. Бушуев, С.Е. Бутузов // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2012. – Т. 14, № 4. – С. 91-101. РИИЦ.
2. Jin X. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites [Text] / X. Jin, X. Fan, C. Lu, T. Wang // Journal of the European Ceramic Society. – Vol. 38. – Issue 1. – 2018, – Pp. 1-28.
3. Wuchina E. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications / E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, and I. Talmy. The Electrochemical Society Interface. Winter 2007. – Pp. 30-36.
4. Pawlowski Lech. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition / Lech

Pawlowski. – John Wiley & Sons, Ltd. – 2008. – P. 625.

5. Paul A. UHTC composites for hypersonic applications / A. Paul, D.D. Jayaseelan, S. Venugopal, E. Zapata-Solvas, J. Binner, B. Vaidhyanathan, A. Heaton, P. Brown, W.E. Lee. // American Ceramic Society Bulletin. 2012. – Vol. 91. No. 1. – Pp. 22-29.

6. Tului M. Ultra High Temperature Resistance Coatings for Thermal Protection of Space Vehicles. / M. Tului, S. Lionetti, G. Marino, R. Gardi, T. Valente, G. Pulci. // Thermal Spray 2009: Proceedings of the International Thermal Spray Conference B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, editors. – Pp. 634-638.

7. Fan X. Experimental and numerical evaluation of the ablation process of carbon/carbon composites using high velocity oxygen fuel system / X. Fan, P. Jiang, B. Li, X. Jin, Y. Zhao // Advanced Material Sci. Eng. – 2017. – Pp. 1-7.

8. Евдокименко Ю.И. Тепловые испытания материалов передних кромок гиперзвукового летательного аппарата [Текст] // Ю.И. Евдокименко, Г.А. Фролов, В.М. Кисель. «Наукові нотатки. Міжвузівський збірник (за галузями знань «Технічні науки»)». – Випуск 58. – Луцьк. – 2017. – С. 153-161.

Поступила в редакцію 01.08.2018

Г.О. Фролов, Ю.І. Євдокименко, В.М. Кисіль, С.В. Бучаков. Результати випробувань покриттів на основі диборида цирконію на вуглець-вуглецевих підкладках для теплового захисту виробів ракетно-космічної техніки

В роботі розглянуто можливість захисту вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів (ВВКМ) від окисного впливу шляхом нанесення покриттів на основі ультрависокотемпературної кераміки (УВТК). Приведено методику термоерозійних випробувань і їх результати. Встановлено, що в умовах термоерозійного впливу надзвукового потоку продуктів згоряння стехіометричної повітряно-паливної суміші при температурі поверхні близько 1500 °С покриття УВТК складу $ZrB_2-15MoSi_2$ забезпечують збільшення часу експлуатації ВВКМ до початку руйнування поверхні не менше ніж на 20 хвилин, а в потоці продуктів згоряння киснево-паливної суміші з коефіцієнтом надлишку окислювача $\alpha = 2,5$ при температурі поверхні 1600 °С – протягом не менше 10 хвилин.

Ключові слова: ультрависокотемпературна кераміка, вуглець-вуглецевий композиційний матеріал, плазмове покриття, термоерозійні випробування, надзвукові потоки, продукти згоряння.

G.A. Frolov, Yu.I. Yevdokimenko, V.M. Kysil, S.V. Butchakov. Test results of diboride zirconium coatings on carbon-carbon substrates for thermal protection of rocket-space equipment products

In this paper, the possibility of carbon-carbon composite materials (CCCM) protection from oxidation using ultra-high-temperature ceramics (UHTC) - based coatings have been considered. The technique of thermoerosion tests and their results are presented. It was established that under the conditions of thermo erosive action of supersonic flow of combustion products of stoichiometric air-fuel mixture at a surface temperature of about 1500 °C, the UHTC coating of the $ZrB_2-15MoSi_2$ composition provides an increase in the lifetime of the CCCM prior to the start of the surface breakdown by at least 20 minutes, and combustion products of the oxygen-fuel mixture with an oxidizer excess factor $\alpha = 2.5$ at a surface temperature of 1600 °C for at least 10 minutes.

The disintegration of the coating occurred as local burnout and chipping at the periphery of the heating spot and its boundary without the formation of visible cracks and the violation of adhesive bonding on the part of the coating that remains in the center of the heating spot. Since the rate of linear entrainment of the coating in the combustion products of the air-fuel mixture, where the free oxygen content is equal 2% by mass, corresponding 3.3 times lower than its value for the oxygen-fuel mixture, where the free oxygen content reaches 50% mass, it may be concluded that the oxidation potential is the crucial factor which determines the intensity of UHTC coatings and carbon-carbon composites destruction.

Test conditions for thermogasdynamic exposure correspond to hypersonic flight (5-8 M) at altitudes of 20-30 km, and the intensity of thermochemical exposure in the combustion test of the oxygen-fuel mixture exceeds the effect of hypersonic flow on all practical interest modes of flight no less than an order of magnitude.

Key words: *ultra-high-temperature ceramics, carbon-carbon composite material, plasma coating, thermo erosion testing, supersonic flows, combustion products.*

References

1. Sinani I.L., Bu-Shuev V.M., Butuzov S.E. Perspektivy razrabotki novykh naukoemkikh tekhnologiy po germetizatsii izdeliy na osnove UUKM. [Prospects for the development of new science-intensive technologies for sealing products on UUKM-based]. Herald of the Institute. Mechanical engineering, materials science, 2012, t. 14, no. 4, pp. 91-101. RINC.
2. Jin X., Fan X., Lu C., Wang T. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites. Journal of the European Ceramic Society, v. 38, issue 1, 2018, pp. 1-28.
3. Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W. and Talmy I. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications. The Electrochemical Society Interface. Winter 2007, pp. 30-36.
4. Pawlowski Lech. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 625.
5. Paul A., Jayaseelan D., Venugopal S., Zapata-Solvas B., Binner J., Vaidhyanathan B., Heaton A., Brown P., Lee W. UHTC composites for hypersonic applications. American Ceramic Society Bulletin, 2012, vol. 91., no. 1., pp. 22-29.
6. Tului M., Lionetti S., Marino G., Gardi R., Valente T., Pulci G. Ultra High Temperature Resistance Coatings for Thermal Protection of Space Vehicles. Thermal Spray 2009: Proc. of the Inter. Thermal Spray Conference B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, editors, pp. 634-638.
7. Fan X., Jiang P., Li B., Jin X., Zhao Y. Experimental and numerical evaluation of the ablation process of carbon/carbon composites using high velocity oxygen fuel system. Advanced Material Sci. Eng, 2017, pp. 1-7.
8. Yevdokimenko Yu.I., Frolov G.A., Kysil V.M. Teplovyye ispytaniya materialov perednikh kromok giperzvukovogo letatel'nogo apparata. [Thermal testing of front edge materials of hypersonic aircraft]. Scientific Notes. Intercollegiate collection (according to the branches of knowledge "Technical sciences"), issue 58, Lutsk, 2017, pp. 153-161