

УДК: 620.179.16

Ю.І. Євдокименко, В.М. Кисіль, Г.О. Фролов, О.М. Григор'єв, С.В. Бучаков, І.П. Нешпор,
Т.В. Мосіна, О.В. Коротєєв, Н.Д. Бега

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕРОЗІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК
УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КЕРАМІКИ В УМОВАХ
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАГРІВАННЯ У НАДЗВУКОВОМУ ПОТОЦІ ПРОДУКТІВ
ЗГОРЯННЯ**

Розроблено та виготовлено обладнання для проведення випробувань зразків з ультрависокотемпературної кераміки на термоерозійну стійкість в умовах високотемпературного нагрівання у надзвуківому потоці продуктів згоряння газу у кисні. Проведено випробування зразків УВТК трьох складів у струмені продуктів згоряння з надлишком окиснювачу. Отримано залежності швидкості змінювання маси зразків УВТК від сумарного часу знаходження в потоці при температурі поверхні більше 1300 °С. На основі отриманих експериментальних даних зроблено висновок про те, що для таких умов нагрівання високошвидкісним потоком продуктів згоряння з надлишком окиснювачу спочатку відбувається окиснення поверхні, яке супроводжується приростом маси зразку, після чого починається процес втрати маси, тобто винос з поверхні оксидів, що утворилися.

Ключові слова: ультрависокотемпературна кераміка, термоерозійна стійкість, високотемпературні випробування, надзвуківий потік, приріст та винос маси, механізм змінювання маси.

Ю.И. Евдокименко, В.М. Кисель, Г.А. Фролов, О.Н. Григорьев, С.В. Бучаков, И.П. Нешпор,
Т.В. Мосина, А.В. Коротеев, Н.Д. Бега

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ В УСЛОВИЯХ
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАГРЕВА В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ ПРОДУКТОВ
СГОРАНИЯ**

Разработано и изготовлено оборудование для проведения испытаний образцов из ультрависокотемпературной керамики на термоэрозионную стойкость в условияхвысокотемпературного нагрева в сверхзвуковом потоке продуктов сгорания керосина в кислороде. Проведены испытания образцов УВТК трех составов в струе продуктов сгорания с избытком окислителя. Получены зависимости скорости изменения массы образцов УВТК от суммарного времени нахождения в потоке при температуре поверхности более 1300 °С. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о том, что для данных условий нагрева высокоскоростным потоком продуктов сгорания с избытком окислителя сначала происходит окисление поверхности, сопровождающееся приростом массы образца, после чего начинается процесс потери массы, т.е. унос с поверхности образовавшихся оксидов.

Ключевые слова: ультрависокотемпературная керамика, термоэрозионная стойкость, высокотемпературные испытания, сверхзвуковой поток, прирост и унос массы, механизм изменения массы.

Yu. Yevdokymenko, V. Kysil, P. G. Frolov, O. Grygoriev, S. Buchakov, I. Neshpor, T. Mosina, A.
Koroteev, N. Bega

**STUDY OF THERMOEROZION CHARACTERISTICS OF ULTRA-HIGH TEMPERATURE
CERAMICS IN THE CONDITIONS OF HIGH-TEMPERATURE HEATING IN SUPERSONIC
STREAM OF COMBUSTION PRODUCTS**

The equipment for ultra-high-temperature ceramics (UHTCs) testing on thermal-erosion resistance under high-temperature heating in a supersonic flow of kerosene in oxygen combustion products conditions has been designed and manufactured. UHTCs samples of ZrB_2 -15% $MoSi_2$, ZrB_2 -15% SiC -5% CrB_2 , ZrB_2 -15% $MoSi_2$ -5% CrB_2 compositions have been tested. Samples cyclic tests in a stream of combustion products with an excess of oxidizer have been carried out. The characteristic temperature of the samples surface at the test was 1700 °C. The characteristic time of the test cycle was 180 s. The dependences of the UHTCs mass change rate on the total time in a high-temperature flow have been obtained. On the basis of the experimental data, it is concluded that for the high-speed flow of combustion products with an excess of oxidizing agent heating conditions the surface oxidation takes place first and is accompanied by an increase in the sample mass, after that the mass loss process begins, i.e. removal from the surface of the formed oxides. Further the cycle repeats.

Keywords: ultra-high-temperature ceramic, thermal-erosion resistance, high-temperature testing, supersonic flow, increment and loss of mass, mass change mechanism.

Постановка проблеми. Одним из основных направлений развития современной космонавтики в основных космических державах является создание космических аппаратов многоразового применения нового поколения. Возвращение с орбиты таких аппаратов происходит по планирующей траектории при гиперзвуковых скоростях, при которых обтекающий воздух нагревается в ударном слое до температур более 2000 К. Такие условия работы конструкции

гиперзвукового летательного аппарата ставят перед космическим материаловедением с одной стороны задачу по созданию материалов, способных многократно выдерживать исключительно высокие термомеханические нагрузки без изменения своих свойств, формы и размеров, а с другой – создание испытательного оборудования, способного максимально близко к реальным моделировать условия работы этих материалов и изделий из них.

Анализ последних исследований и публикаций. В последнее десятилетие в мире интенсивно ведутся работы по созданию конструкционной ультравысокотемпературной керамики (УВТК) на основе боридов циркония и гафния [1,2]. Эти материалы способны длительно работать в окислительной среде при температурах до 1700 °С и десятки часов – до 2000 °С, имеют небольшую плотность и высокие прочностные свойства при повышенных температурах. Применение таких материалов особенно перспективно в аэрокосмической технике и энергетическом машиностроении. Изготовление острых передних кромок носового конуса, крыла и стабилизатора из УВТК позволяют значительно улучшить аэродинамические характеристики, маневренность, надежность и экономичность перспективных гиперзвуковых аппаратов. Применение покрытий из УВТК на элементах многоразовых космических аппаратах нового поколения увеличивает их надежность, упрощает межполетное обслуживание, повышает маневренность и полезную нагрузку.

УВТК представляет собой композиты с матричным компонентом в виде боридов циркония и/или гафния, дисперсноупрочненных включениями из частиц карбида кремния и других тугоплавких соединений (силицидов, карбидов, нитридов). Типичным представителем УВТК является керамика системы ZrB_2-SiC , в которой при окислении на поверхности создается защитное многослойное покрытие ZrO_2-SiO_2 , защищающее её от дальнейшего окисления и обеспечивающее залечивание поверхностных дефектов, неизбежно образующихся в процессе эксплуатации.

Наземные испытания УВТК в условиях, максимально приближенных к условиям гиперзвукового полета, требуют специального оборудования и очень дороги. В тоже время, в процессе создания новых рецептур УВТК и отработки технологии её производства необходима оперативная проверка способности создаваемого материала выдерживать термомеханические нагрузки, характерные для гиперзвукового полета. При этом основными воспроизводимыми факторами воздействия должны быть температура поверхности, давление торможения и высокоскоростное обтекание газовым потоком с содержанием свободного кислорода на уровне 20-25 % (масс.) (в воздухе – 23,2 %), обеспечиваемые на протяжении времени реального полета.

Наиболее распространенным и доступным разработчикам методом испытания УВТК является ее нагрев окислительным пламенем кислородно-ацетиленовой горелки, позволяющий получать температуру поверхности до 2800 °С на образцах диаметром до 30 мм со скоростью нагрева до 500 градусов в секунду [3, 4]. Позволяя определить термостойкость материала, такие испытания не воспроизводят аэродинамическую нагрузку на него и не позволяют оценить его термоэрозионную стойкость.

Другим распространенным видом испытаний УВТК являются испытания в струях плазматронов, как правило, обеспечивающие необходимую температуру поверхности и позволяющие в некоторой степени воспроизвести давление торможения при гиперзвуковом полете на границе атмосферы и в ее верхних слоях с давлением торможения, не превышающим нескольких кПа.

В наибольшей степени температура поверхности и высокоскоростное обтекание газовым потоком с необходимым содержанием свободного кислорода и давлением торможения в сотни кПа могут быть обеспечены в испытаниях в сверх- и трансзвуковых струях газогенераторов, использующих в качестве окислителя кислород или воздух при работе с соответствующими необходимому содержанию свободного кислорода значениями избытка окислителя. В литературе авторам удалось найти лишь одно упоминание о таких испытаниях УВТК. В работе [5] сообщается о испытаниях УВТК составов $ZrB_2-20\%$ (об.) SiC и $ZrB_2-14\%$ (об.) $SiC-30\%$ (об.), термостойкость которых сравнивается с керамическим материалом AS-800 на основе нитрида кремния. Испытания проведены с использованием сверхзвуковой горелки, работающей на топливной паре кислород-водород при давлении в камере сгорания 1,75 МПа. На основании полученных результатов авторы констатировали меньшую стойкость к термоудару исследованной УВТК по сравнению с керамикой AS-800.

Для корректного моделирования условий полета гиперзвукового летательного аппарата (ГЗЛА) необходимо учитывать тепловой поток в точке торможения, давление торможения и время

термомеханического воздействия в зависимости от траектории спуска и аэродинамической формы ГЗЛА. Учитывая, что давление торможения является функцией произведения плотности невозмущенного потока на квадрат его скорости, плотность воздуха на высотах 30 км и 80 км отличается на три порядка (18 г/м^3 и $0,0185 \text{ г/м}^3$ [6]), очевидно, что давление торможения при гиперзвуковых полетах на разных скоростях и высотах изменяется в очень широких пределах – от нескольких мбар до десятков бар.

Тепловой поток в точке торможения обтекаемого тела вследствие его аэродинамического нагрева является функцией скорости в третьей степени [7] и сильно зависит от радиуса кривизны затупления носового конуса и передних кромок. Зависимость имеет вид функции $q_f = R^{-0,5}$, что означает увеличение теплового потока на 41 % при уменьшении радиуса кривизны кромки вдвое. Диапазон тепловых потоков в точке торможения в условиях гиперзвукового потока составляет $0,8...570 \text{ МВт/м}^2$ [7].

В работе [8] рассмотрены условия при спуске с орбиты планирующего ГЗЛА-демонстратора, предназначенного для отработки технологий, необходимых для создания легкого пилотируемого многоразового космического аппарата (МКА) для обслуживания международной космической станции (МКС). Общее время спуска с орбиты (120 км) составляет примерно 6200 с, из них 4000 с приходятся на полет на высотах 80-60 км с конвективным тепловым потоком в стенку в условиях радиационного равновесия в точке торможения носового конуса менее $1,5 \text{ МВт/м}^2$. При этом температура поверхности в этой зоне сохраняется на уровне около $2050 \text{ }^\circ\text{C}$.

Постановка задачи. В работе поставлена задача – разработать оборудование и провести испытания образцов УВТК на термоэрозионную стойкость.

Результаты исследований. Испытания образцов проводили в струе продуктов сгорания керосина в кислороде сверхзвуковой горелки. Диаметр критического сечения сверхзвукового сопла горелки составляет 8 мм, диаметр среза сопла – 9 мм.

Температура поверхности образцов определялась с помощью пирометра INFRATHERM Converter IGA 100 (IMPAC Electronic Gmb, ФРГ).

К испытаниям были представлены шесть образцов УВТК трех составов:

- EU3 (ZrB_2 - 15% MoSi_2) – образцы EU3-1 и EU3-2;
- EU4 (ZrB_2 -15% SiC - 5% CrB_2) – образцы EU4-1 и EU4-2;
- EU5 (ZrB_2 - 15% MoSi_2 - 5% CrB_2) – образцы EU5-1 и EU5-2.

Испытания маркировались обозначением образца с указанием последовательного номера цикла испытаний.

Образцы устанавливались в водоохлаждаемую державку (рис. 1, а). После запуска и выхода горелки на рабочий режим образец вводился в струю по ее оси. На рисунках 1, б и в показан образец в струе при проведении испытаний на различных стадиях его нагрева.

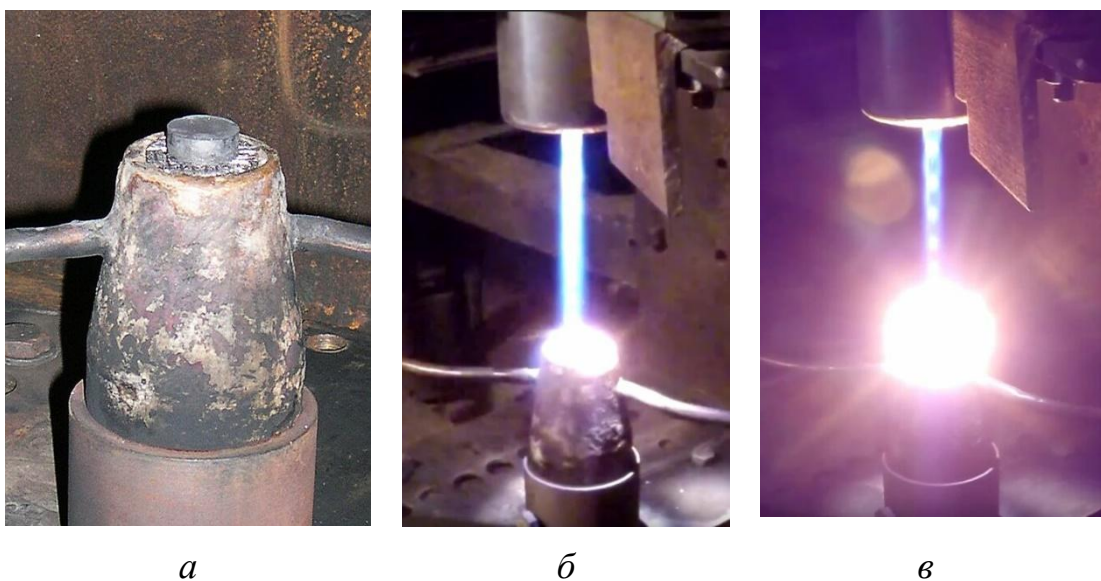


Рис. 1. Термоэрозионные испытания УВТК: а – образец в державке; б и в – образец в струе на различных стадиях его нагрева

В первых испытаниях определялась минимальная температура поверхности, при которой начинается заметный унос массы с поверхности образцов УВТК.

Испытание EU3-1 №1 и EU3-4 №1 проводили в течение одной минуты при следующих условиях: давление в камере сгорания горелки $P_{кс} = 0,5$ МПа, давление подачи кислорода $P_{ок} = 1,5$ МПа, давление подачи керосина $P_{гор} = 1,2$ Мпа и коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 1,3$. Дистанция от среза сопла до поверхности образца составляла в испытании EU3-1 №1 $X = 125$ мм, в испытании EU4-1 №1 $X = 90$ мм.

Изменение температуры поверхности образцов в процессе испытаний EU3-1 №1 и EU4-1 №1 показано на рис. 2. Максимальная температура поверхности в испытании EU3-1 №1 составила 1400 °С, в EU4-1 №1 – 1800 °С.

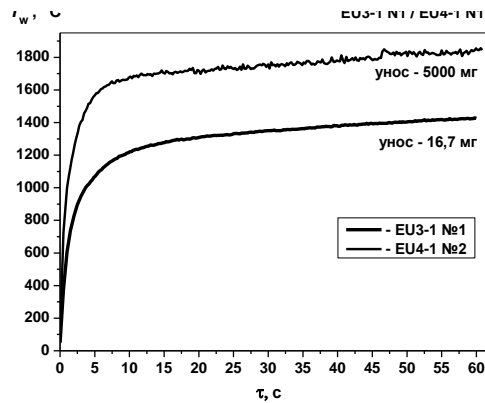


Рис. 2. Температура поверхности образцов УВТК в процессе испытаний EU3-1 №1 и EU4-1 №1

При испытаниях №1 образец EU3-1 практически не претерпел видимых изменений, кроме некоторого осветления рабочей поверхности. Унос массы составил $16,7$ мг, при этом линейный унос – $\Delta L = 10$ мкм. При испытании №1 образца EU4-1 №1 при температуре 1800 °С произошел скол фрагмента образца, поэтому для дальнейших испытаний этого материала была выбрана температура поверхности $T_w = 1600$ °С.

В испытаниях EU5-1 №1 и EU5-1 №2 производилась отработка режима для устойчивого обеспечения температуры поверхности $T_w = 1600$ °С. Изменение температуры поверхности образцов в процессе этих испытаний показано на рис. 3.

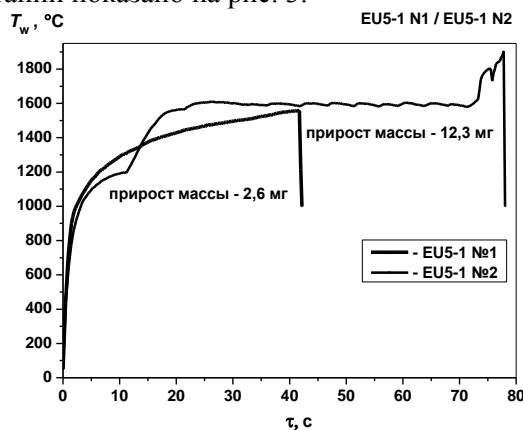


Рис. 3. Температура поверхности образцов УВТК в процессе испытаний EU5-1 №1 и EU5-1 №2

Эти испытания позволили сделать вывод о возможности поднятия температуры поверхности в процессе термоциклирования до 1700 °С. В результате отработки режимов испытаний был выбран режим, при котором температура поверхности на уровне 1700 °С достигается за $20 - 25$ секунд и стабильно выдерживается на протяжении цикла испытаний.

Изменение температуры поверхности образцов в процессе испытаний EU3-1 №2, EU3-1 №2, EU4-1 №2 и EU5-1 №2 показано на рис. 4.

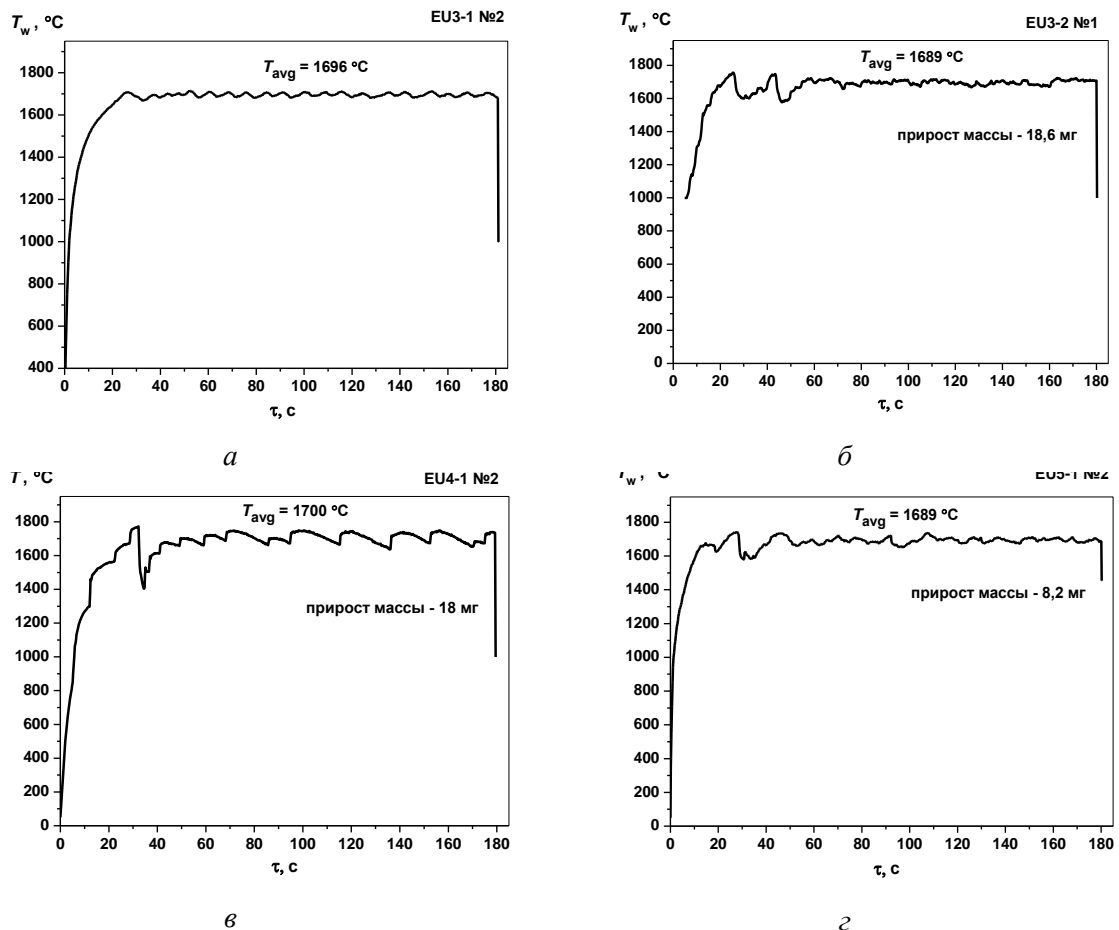


Рис. 4. Температура поверхності образців УВТК в процесі испытаній EU3-1 №2, EU3-1 №2, EU4-1 №2 и EU5-1 №2

Результаты серии испытаній при температуре поверхности 1700 °C всех трех составов УВТК представлены в табл. 1. Время испытаній – 180 секунд.

Таблица 1

Результаты испытаній образцов УВТК при температуре поверхности 1700 °C

Состав УВТК	Испытание	Средняя температура поверхности, T_w , °C	Прирост массы, Δm , мг	Линейный прирост, ΔL , мкм
ZrB ₂ -15% MoSi ₂	EU3-1 №2	1696	–	–
ZrB ₂ -15% MoSi ₂	EU3-2 №1	1689	18,6	70
ZrB ₂ -15% SiC - 5% CrB ₂	EU4-1 №2	1700	18,0	80
ZrB ₂ - 15% MoSi ₂ - 5% CrB ₂	EU5-1 №2	1689	8,2	80

На рисунке 5, а и 5, б представлен внешний вид образца EU5-1 после трех и восьми циклов испытаній соответственно.

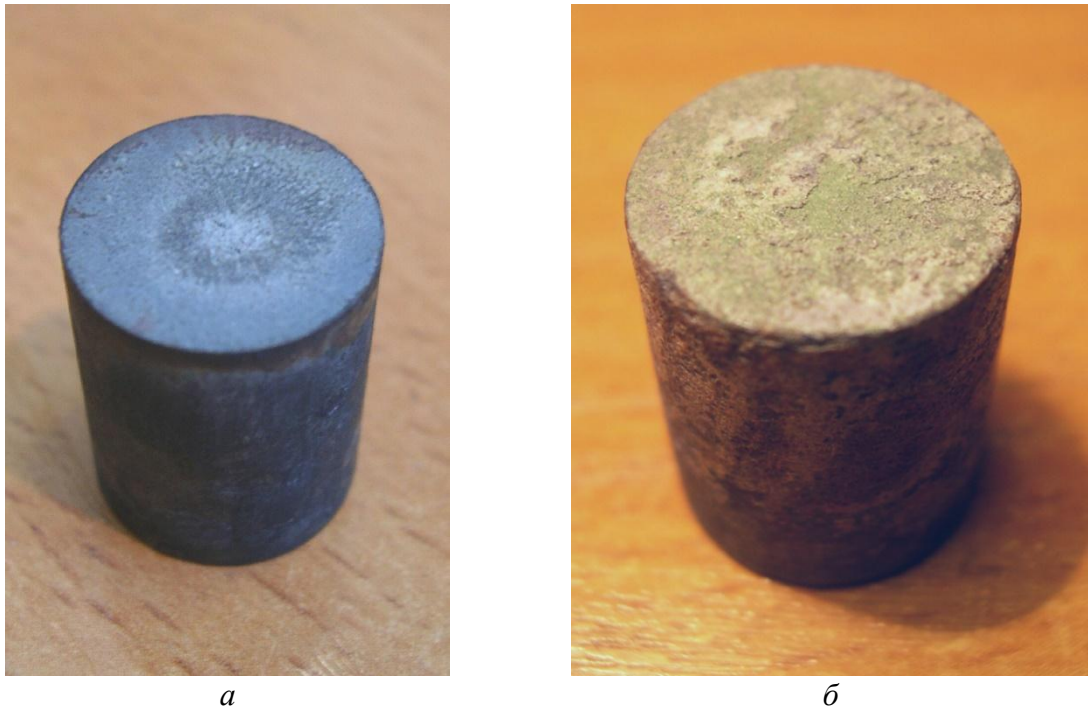


Рис. 5. Внешний вид образцов УВТК после термоэрозионных испытаний при температуре поверхности 1700 °С: а – образец EU5-1 после трех циклов испытаний; б – образец EU5-1 после восьми циклов испытаний

На рисунке 6 представлен внешний вид образца EU5-1 после восьмого цикла термоэрозионных испытаний.

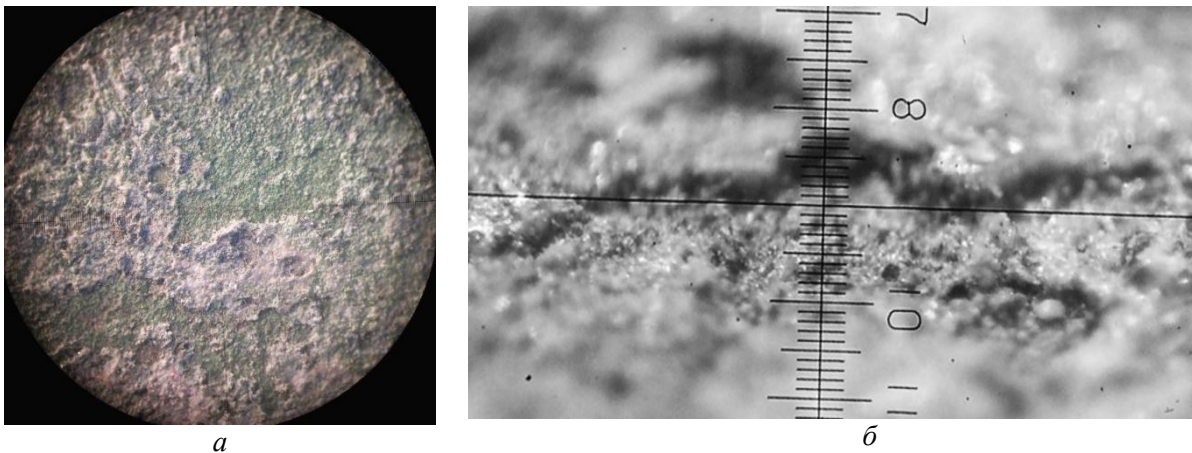


Рис 6. Внешний вид поверхности образца EU5-1 после восьмого цикла термоэрозионных испытаний при температуре поверхности 1700 °С: а – увеличенное изображение поверхности ($\times 2$, ширина поля – 9 мм); б – то же, но снято под углом 60° к нормали ($\times 4$, высота поля – 1 мм)

На рисунке 7 представлен внешний вид образца EU5-1 после девятого и десятого циклов испытаний.

В результате испытания EU5-1 №9 произошло полное очищение нагреваемой поверхности от остатков разрушавшегося в процессе испытаний EU5-1 №7 и EU5-1 №8 оксидного слоя, что вызвало максимальный во всех испытаниях унос массы (144,4 мг) со скоростью $-0,697 \text{ мг}/(\text{с}\times\text{м}^2)$. После испытания поверхность имела однородный зеленоватый оттенок, кроме небольшого участка светлого цвета возле центра, представляющего собой вновь формирующийся оксидный слой. При этом на поверхности совершенно отсутствуют трещины и разрушения.

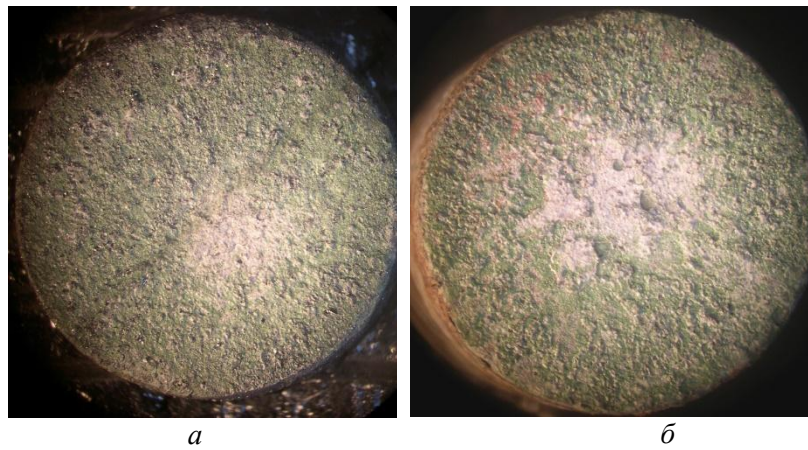


Рис. 7. Внешний вид образца EU5-1 после термоокислительных испытаний при температуре поверхности 1700 °С: а – образец EU5-1 после девяти циклов испытаний; б – образец EU5-1 после десяти циклов испытаний

Результатом испытания EU5-1 №10 стал наименьший зафиксированный во всех испытаниях унос массы (2,2 мг) со скоростью $-0,008 \text{ мг}/(\text{с}\times\text{см}^2)$ и дальнейшее формирование оксидного слоя (рис. 7, б).

При этом средняя скорость уноса массы за время испытаний EU5-1 №9 и EU5-1 №10 составила $-0,293 \text{ мг}/(\text{с}\times\text{см}^2)$, что полностью соответствует ранее предсказанной скорости уноса массы на установившемся режиме – на уровне $-0,3 \text{ мг}/(\text{с}\times\text{см}^2)$. Зависимость суммарной потери массы образца EU5-1 от времени нахождения в потоке с температурой поверхности более 1300°С в испытаниях EU5-1 №4 – EU5-1 №10 показана на рис. 8, из которого видно, что точка №10 (испытание EU5-1 №10) лежит на одной прямой с точками №6 – №8, соответствующей скорости уноса массы около $-0,3 \text{ мг}/(\text{с}\times\text{см}^2)$.

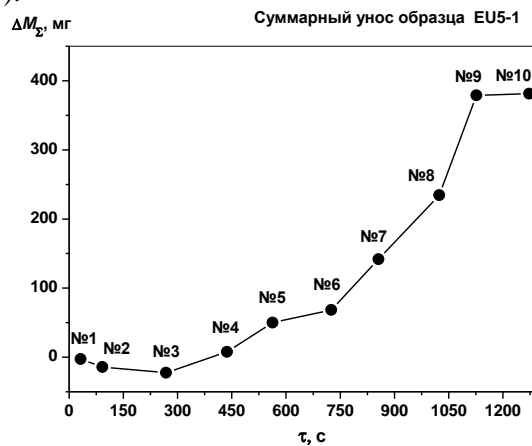


Рис. 8. Зависимость суммарной потери массы образца EU5-1 от времени нахождения в потоке с температурой поверхности более 1300°С

Необходимо отметить, что ходе циклов нагрева наблюдается как увеличение, так и уменьшение высоты образца, суммарный линейный прирост образца за 1005 секунд при температуре более 1300°С в испытаниях образца EU5-1 от четвертого до десятого цикла составил около 110 мкм, причем это значение было впервые достигнуто после седьмого цикла.

Выводы. Полученные в результате представленных исследований данные позволяют сделать вывод о том, что процесс уноса массы с поверхности рассматриваемой УВТК протекает циклически в виде трех последовательных стадий:

- 1) формирование плотного оксидного слоя (толщиной до 150 мкм);
- 2) разрушение (растрескивание и выкрашивание) оксидного слоя;
- 3) унос с поверхности образца оксидного слоя.

После этого процесс повторяется.

В установившемся режиме уноса (когда под оксидным слоем сформировался преобразованный промежуточный слой) скорость потери массы на первой стадии минимальна, на третьей – максимальна. Если предположить, что после девятого цикла испытаний поверхность находится в состоянии близком к состоянию после третьего цикла (о чем свидетельствует вид поверхности после них – рис. 5), то средняя скорость уноса составляет около $0,47 \text{ мг}/(\text{с} \times \text{см}^2)$. Необходимо отметить, что это значение получено в предположении, что всепроцессизменения массы образца происходят на нагреваемой поверхности.

Список использованных источников:

1. Келина, И.Ю. Состояние и перспективы разработки ультравысокотемпературных керамических материалов для применения в гиперзвуковых авиакосмических объектах [Текст] / И. Ю. Келина, А.С.Шаталин, Л.А.Чевыкалова и др.] // *Авиационная промышленность: ежекварт. науч.-техн. журн.* – 2011. – № 1. – С. 40 – 45.
2. Григорьев, О.Н. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники [Текст]/ О.Н. Григорьев, Г.А. Фролов, Ю.И. Евдокименко, В.М. Кисель, А.Д. Панасюк, Л.М. Мелак, В.А. Котенко, А.В. Коротеев // *Авиационно-космическая техника и технология* – №8 (95). – 2012. – С. 119-128.
3. Paul, A. УНТС composites for hypersonic applications [Text] / A. Paul, D.D. Jayaseelan, S. Venugopal, et al. // *American Ceramic Society Bulletin.* – 2012.–Vol. 91, № 1. – P. 22 – 30.
4. HanJ. Oxidation-resistant $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites at 2200°C [Text]/ Jiecai Han, Ping Hu, Xinghong Zhang, Songhe Meng, Wenbo Han // *Composites Science and Technology* (2008). – Vol. 68. – Issues 3-4. – P. 799-806.
5. Levine, S.R. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use [Text]/ S. R. Levine, E. J. Opila et al. // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2002. – № 22. – P. 2757–2767.
6. ДСТУГОСТ 4401:2009 Атмосфера стандартная. Параметры
7. Ceramic Matrix Composite (CMC) Thermal Protection Systems (TPS) and Hot Structures for Hypersonic Vehicles. D. E. Glass. 15th AIAA Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. American Institute of Aeronautics and Astronautics. AIAA-2008-2682. –2008. –P.36.
8. A. Viviani, A. Heat Transfer Analysis for a Winged Reentry Flight Test Bed [Text] / A. Viviani, G. Pezzella // *International Journal of Engineering (IJE).* –2009–Vol. 3, No. 3.–P. 329-345.

Acknowledgements

Part of the research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2011-2014) under grant agreement LIGHT-TPS No. 607182.

Рецензенты:

Панарин В.Е., ведущий научный сотрудник ИМФ НАН Украины, доктор технических наук;
Уманский А.П., заведующий отделом ИПМ НАН Украины, доктор технических наук, профессор.

Стаття надійшла до редакції 05.05.2017