

ТЕРМОЭРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

THERMOEROZION TESTS OF ULTRA-HIGH-TEMPERATURE CERAMIC COATINGS ON CARBON-CARBON COMPOSITE SUBSTRATES

Евдокименко Ю., д.т.н. Фролов Г., Кисель В., Бучаков С., д.т.н. Григорьев О., д.т.н. Подчерняева И., к.т.н. Нешпор И., Цыганенко В.

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

Abstract: The compositions of UHTC-based coatings (ultra-high-temperature ceramics) for protection against oxidation of carbon-carbon composite materials (CCCM) under the influence of high-temperature gas flow have been proposed. Comparative tests of two compositions: $ZrB_2-15MoSi_2$ and $ZrB_2-3SiC-5WC$ have been carried out. The tests showed that under the thermoerosive impact of the supersonic flow of combustion products of stoichiometric air-fuel mixtures with temperature of 2100 °C, proposed UHTC-based coatings increase the lifetime of the CCCM prior to the beginning of surface fracture for at least 20 minutes (composition $ZrB_2 - 15MoSi_2$) and for 12 minutes (composition $ZrB_2 - 3SiC - 5WC$).

KEYWORDS: HIGH-VELOCITY AIR-FUEL SPRAYING, COATINGS, COMPOSITE CERAMIC MATERIALS, ULTRA-HIGH TEMPERATURE CERAMIC

1. Введение

Создание конструкций современных летательных аппаратов для работы в условиях экстремальных температур и термомеханических нагрузок невозможно без применения углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) [1, 2], в настоящее время применяемых для изготовления передних кромок аэродинамических поверхностей гиперзвуковых ЛА и вкладышей критического сечения и раструбов сопел ракетных двигателей. Так, на многоразовых космических системах Шаттл и Буран из УУКМ были изготовлены носовые обтекатели и кромки крыльев [3]. Широко применяются УУКМ и в авиации – в настоящее время более 80% общего производства идет на тормозные диски шасси. В целом можно констатировать, что возрастающее применение УУКМ является одной из основных тенденций развития аэрокосмической техники [4].

Однако при высоких температурах в окислительной среде (в том числе, в воздухе) УУКМ подвержены окислению, результатом которого является разрушение или сокращение ресурса работы. Одним из путей защиты от окисления и повышения прочности является насыщение матрицы УУКМ пирографитом, путем длительных и трудоемких процессов газофазной или жидко-фазной пропитки.

В данной работе рассматривается возможность защиты поверхности УУКМ от окисления покрытиями на основе ультравысокотемпературной керамики (УВТК) [5-7], нанесенными плазменным методом. Представлены результаты испытаний в высокоскоростном потоке продуктов сгорания образцов УУКМ с покрытиями двух составов $ZrB_2-15MoSi_2$ и $ZrB_2 - 3SiC - 5WC$, которые сравниваются с результатами испытаний в тех же условиях образцов из УУКМ без покрытий.

2. Методика и материалы

Целью испытаний было определение стойкости УВТК-покрытий на УУКМ подложках к термоэрозионному воздействию сверхзвукового высокотемпературного газового потока при термоциклировании при температуре поверхности более 1500 °C. Испытания образцов проводили в струе сверхзвуковой воздушно-жидкотопливной горелки ГВО-2М с диаметром критического сечения сопла 11 мм и выходного – 15 мм. Давление в камере сгорания (КС) горелки во всех испытаниях составляло 0,8 МПа, что обеспечивало истечение со скоростью, соответствующей числу Маха 2,05 М на режиме, близком к расчетному режиму сопла, при котором давление в потоке на срезе сопла равно атмосферному. Температуру истекающего потока регулировали подачей горючего (керосина), изменяя коэффициент избытка окислителя в КС в диапазоне $\alpha = 1...$

2,5 и, соответственно, температуру в ней в диапазоне $T_k = 2100 - 1070$ °C. В таблице 1 показаны расчетные значения параметров истекающего потока при различных значениях коэффициента избытка окислителя. Чем ближе топливная смесь к стехиометрическому соотношению компонентов, тем выше температура потока и тем меньше в нем содержание свободного кислорода в форме O_2 и O, при температуре торможения более 2000 °C среда продуктов сгорания в воздухе является практически нейтральной.

Таблица 1. Параметры потока продуктов сгорания керосина в воздухе в выходном сечении сопла в зависимости от коэффициента избытка окислителя (α) при давлении в КС 0,8 МПа.

Коэффициент избытка окислителя, α	Температура, °C		Скорость потока, м/с	Содержание свободного кислорода $O + O_2$, %
	торможения	в потоке		
0,8	1997	1191	1523	$1,1 \times 10^{-4}$
0,9	2095	1282	1540	$3,1 \times 10^{-3}$
1,0	2106	1322	1541	0,28
1,1	2013	1235	1501	1,9
1,2	1901	1141	1459	3,5
1,3	1794	1058	1421	5,0
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

В соответствии с расчетами без учета окислительного воздействия кислорода воздуха термогазодинамические условия термоэрозионного воздействия в испытаниях (температура торможения более 2050 °C и давление торможения 0,45 МПа) приблизительно соответствуют условиям на передних кромках гиперзвукового летательного аппарата при полете на высоте 18 км со скоростью 1920 м/с (6,5М) и практически полностью моделируют условия на начальном участке сверхзвуковой части сопла твердотопливного ракетного двигателя.

Образцы представляли собой пластины из УУКМ размером 50×24×5 мм с нанесенными плазменным напылением покрытиями из УВТК составов: $ZrB_2-15MoSi_2$ (образец № 1 с толщиной покрытия ~ 0,4 мм) и $ZrB_2-3SiC-5WC$ (образец № 2, ~ 0,5 мм). Порошок первого состава изготовлен в Институте проблем материаловедения НАН Украины под руководством

проф. Подчерняевой И. А., второго – компанией CNR-ISTEC, Фаенза, Италия - группой доктора Лауры Сильвестрони. Нанесение покрытий проведено плазменным методом в защитной среде компанией «Текналия» (Испания) группой доктора Марии Парко, УУКМ-подложки были представлены компанией DLR (Германия), группой доктора Мариуса Куегемейера, и имели штатное покрытие из карбида кремния, нанесенное диффузионным силицированием, на которое и наносились УВТК-покрытия.

Покрытия характеризуются постоянством толщины и высокой однородностью поверхности без видимых дефектов. Вид под микроскопом поверхности покрытия из УВТК на подложке из УУКМ (образец № 2) показан на фиг. 1.



Фиг. 1. Вид под микроскопом покрытия из УВТК на подложке из УУКМ (образец № 2): (ширина поля – 3,5 мм)

Образцы закрепляли на держателе линейного манипулятора и вводили в поток на расстоянии 40 мм от среза сопла горелки. Натекание потока обеспечивалось под углом 10° к нормали для отвода горячего потока от системы крепления. Крепление образца – консольное с заземлением в массивной струбцине нерабочего узкого края на длине 15 мм. Пятно нагрева с диаметром около 20 мм располагалось на краю образца с центром примерно в 5 мм от края – во избежание интерференции термических напряжений на границе пятна нагрева, где градиент температуры по поверхности достигает 100 К/мм, с напряжениями, вызванными краевыми эффектами.

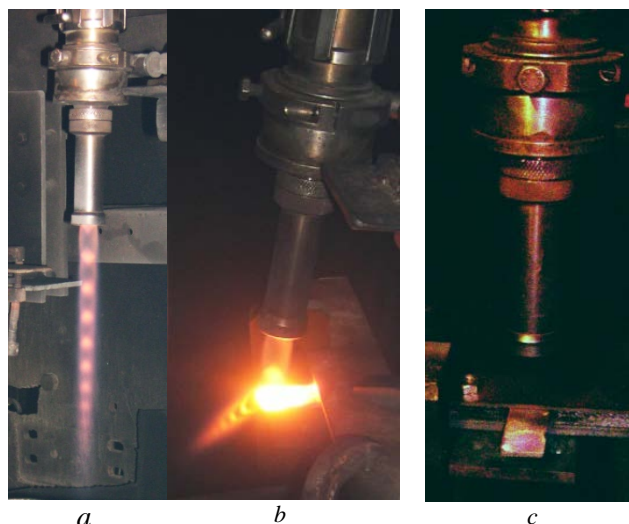
Внешний вид струи, истекающей из горелки на максимальном режиме (стехиометрическая воздушно-топливная смесь), и образец в струе при проведении испытаний на различных стадиях его нагрева показаны на фиг. 2.

Давление торможения на поверхности образца определяется давлением в КС горелки и расстоянием до его сопла. При давлении в КС 0,8 МПа и расстоянии 40 мм оно составляет 0,45 МПа и остается постоянным вне зависимости от температуры торможения потока, равной температуре в КС.

В процессе испытаний измеряли температуру поверхности в центре пятна нагрева двумя пирометрами с лазерным наведением: пирометром INFRATHERM Converter IGA 100 (IMPAC Electronic Gmb, ФРГ) с диапазоном измеряемых яркостных температур 350...1800 °С и длиной волны $\lambda=1,45...1,8$ мкм и пирометром IMPAC ISQ 5-LO MB-30 (LumaSense Technologies, США) с диапазоном измеряемых истинных температур 1000...3000 °С, работающем в двуцветном режиме на длинах волн $\lambda=0,9$ мкм и $\lambda=1,05$ мкм. Одновременное измерение яркостной и истинной температуры образца позволяет рассчитать коэффициент излучения покрытия в любой момент испытания и проследить его изменение в процессе испытаний.

В процессе испытаний образец вводили в поток при режиме работы горелки с коэффициентом избытка окислителя более $\alpha = 2,5$ и температурой торможения менее $T = 1000$ °С (табл. 1), затем в течении 60-100 секунд подачей керосина коэффициент избытка окислителя уменьшали, соответственно

повышая температуру продуктов сгорания и температуру поверхности образца.



Фиг. 2. Термоэрозионные испытания образцов с УВТК-покрытием: *a* – сверхзвуковая струя продуктов сгорания при стехиометрическом соотношении компонентов; *b* – образец при температуре поверхности более 1400 °С; *c* – образец при температуре поверхности около 700 °С

При этом по показаниям пирометров контролировали температуру поверхности образца в центре пятна нагрева и фиксировали её на максимальном уровне, после чего начинался отсчет времени испытания. Базовая продолжительность одного цикла испытаний составляла 100 с или 200 с, после чего начинали плавное снижение температуры поверхности до уровня 700 °С. Между циклами нагрева образцы находились в потоке при этой температуре в окислительной среде, в это время производился их осмотр, что и определяло длительность выдержки между циклами нагрева (2-3 минуты). При возникновении сомнений испытание прерывали и проводили осмотр поверхности под микроскопом. Поэтому испытания содержали от одного до четырех циклов нагрева. Испытания прекращали после явной потери работоспособности покрытия, под которой понимали его разрушение на всю глубину. За определяющую температуру поверхности в цикле нагрева принимали среднеинтегральную по времени температуру на зафиксированном режиме, определенную по записи пирометра IMPAC ISQ 5-LO MB-30. Температура колебалась в пределах 1360... 1650 °С.

Были проведены две серии испытаний образцов № 1 и № 2 и для сравнения – серия испытаний в тех же условиях материала подложки УУКМ. Испытания проводили на обратной стороне образца № 2 на узкой стороне, подвергнутой минимальному воздействию в предыдущих его испытаниях. Далее испытания маркируются порядковым номером испытания в серии, кодом серии (серия испытаний образца № 1 – А, образца № 2 – В, подложки на образце № 2 – С), при рассмотрении отдельных циклов нагрева в серии добавляется номер цикла. Так, маркировка 3В означает третье испытание образца № 2, маркировка 3В1 – первый цикл нагрева в этом испытании.

Серия А состояла из трех испытаний с десятью циклами нагрева в них, серия В – из четырех испытаний с семью циклами нагрева, серия С – из двух испытаний с тремя циклами.

3. Результаты испытаний

Условия испытаний: определяющая температура в цикле нагрева и время экспозиции образца при ней приведены в табл. 2. На фиг. 3 показана запись температуры поверхности покрытий в процессе всех трех серий термоэрозионных испытаний. Внешний вид покрытий на образцах № 1 и № 2 после испытаний показан на фиг. 4 и 5, соответственно, внешний вид поверхности УУКМ после испытаний – на фиг. 6.

Таблица 2. Условия испытаний в сериях А, В и С

Испытание	1А			2А	
Цикл нагрева	1А1	1А2	1А3	2А1	2А2
Определяющая температура, °С	1485	1509	1360	1544	1410
Экспозиция, с	111	115	99	107	180
Испытание	2А			3А	
Цикл нагрева	2А3	2А4	3А1	3А2	3А3
Определяющая температура, °С	1446	1414	1481	1551	1557
Экспозиция, с	85	204	206	106	109
Испытание	1В	2В	3В		4В
Цикл нагрева	–	–	3В1	3В2	4В1
Определяющая температура, °С	1559	1519	1467	1466	1363
Экспозиция, с	103	107	102	113	91
Испытание	4В		1С	2С	
Цикл нагрева	4В2	4В3	–	2С1	2С2
Определяющая температура, °С	1465	1465	1553	1662	1664
Экспозиция, с	96	115	95	114	120

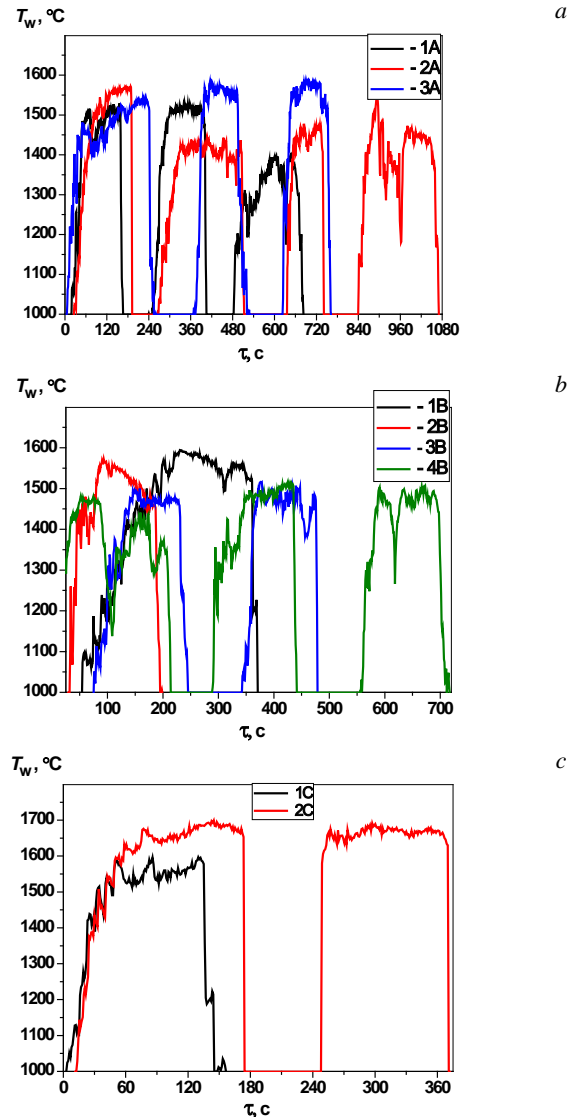
Покрyтие состава $ZrB_2-15MoSi_2$ на образце № 1 выдержало 9 циклов нагрева и было в значительной мере разрушено после десятого цикла. Определяющая температура поверхности в этом цикле оказалась максимальной – 1557 °С на протяжении 106 секунд. Всего же покрытие до разрушения выдержало 1213 секунд нагрева при определяющей (среднеинтегральной по всем циклам) температуре 1466 °С. После девятого цикла нагрева покрытие сохраняло целостность и адгезионную связь с подложкой. Хотя поверхность имела существенные повреждения, так как разрушения покрытия после десятого цикла имеют вид сквозного прогара до подложки (с её повреждением) на двух участках с характерным размером 5 мм и на нескольких – с характерным размером 1 мм (фиг. 6, *b* и *c*). Основные разрушения локализованы на границе пятна нагрева – в зоне наибольших термических напряжений.

Покрyтие состава $ZrB_2-3SiC-5WC$ на образце № 2 полностью выдержало 6 циклов нагрева и было частично разрушено после седьмого цикла. Общая наработка до разрушения в семи циклах нагрева составила 787 секунд при определяющей температуре поверхности 1480 °С.

После испытаний 1В и 2В наблюдался унос верхнего слоя покрытия (толщиной около 50 мкм) по всему пятну нагрева (фиг. 6, *a*). При этом нижележащий слой повреждений не имел, и покрытие сохраняло целостность. Вероятно, в этих случаях происходило отслоение слоя покрытия, нанесенного за один проход плазменной горелки при напылении. Повреждения после седьмого цикла имели вид локальных прогаров до подложки в форме «иголочных уколов» с характерным размером 1 мм (фиг. 6, *c*), общий линейный унос составил 220 мкм.

В процессе испытаний обоих покрытий постоянно происходило циклическое изменение цвета поверхности в пятне нагрева: цикл состоит из фаз постепенного осветления и быстрого потемнения поверхности, что сопровождается синхронным изменением коэффициента излучения покрытий. У покрытия на образце № 1 коэффициент излучения колеблется в диапазоне $\varepsilon = 0,61 - 0,71$, на образце № 2 – в диапазоне $\varepsilon = 0,51 - 0,69$. Это свидетельствует об изменении химического состава и морфологии поверхности (меньшие значения коэффициента

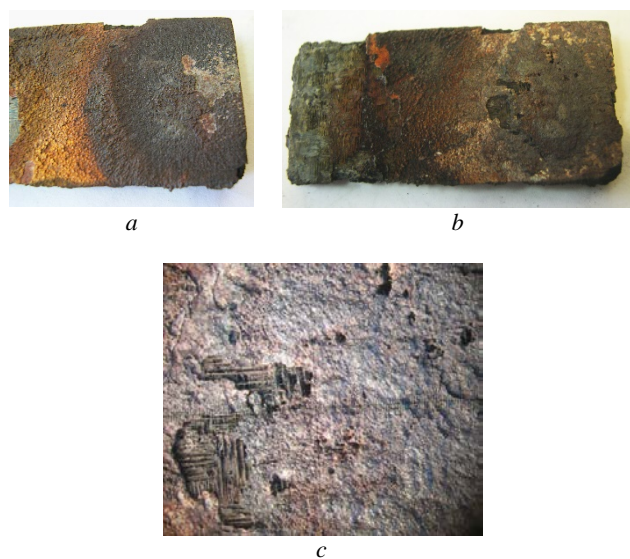
излучения соответствуют оксидам на поверхности, большие – исходному составу УВТК) и указывает на сходство процессов на поверхностях покрытия из УВТК и монолитного УВТК в условиях термоэрозионного воздействия газового потока.



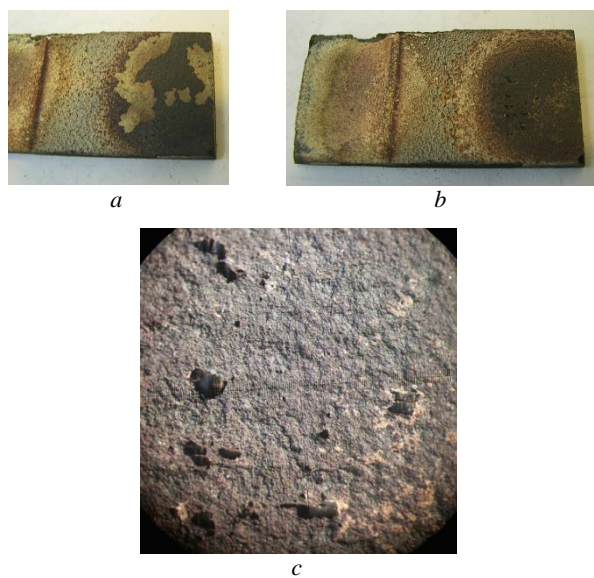
Фиг. 3. Температура поверхности образцов в процессе термоэрозионных испытаний:
a – серия А; *b* – серия В; *c* – серия С

Определяющая температура за 95 секунд испытания 1С составила 1553 °С. В процессе этого испытания было замечено, что заданный уровень температуры (1550 °С) был достигнут при значительно меньшем значении температуры в КС горелки, чем при испытаниях покрытий, что, вероятно, вызвано более высоким значением коэффициента излучения УУКМ – его измеренное значение в испытаниях составило $\varepsilon = 0,850 \pm 0,003$. Испытание 2С проводили на режиме работы горелки, как при испытаниях покрытий. Определяющая температура превысила в обоих циклах нагрева этого испытания 1660 °С при общей продолжительности экспозиции 234 с. В результате испытаний серии С линейный унос УУКМ составил ~ 0,5 мм, а его поверхность на всей площади пятна нагрева оказалась поврежденной на глубину ~ 0,3 мм. Повреждение имеет характер «вымывания» углеродной матрицы с сохранением армирующего каркаса (фиг. 7). Общая толщина унесенного и разрушенного слоев составляет ~ 0,8 мм (16 % исходной толщины образца), что соответствует линейной скорости разрушения 2,4 мкм/с. Первоначальная толщина покрытий на образцах № 02 и № 04 составляла около 0,5 мм. Таким образом, линейная скорость термоэрозионного разрушения УУКМ нейтральным сверхзвуковым потоком продуктов сгорания в несколько раз

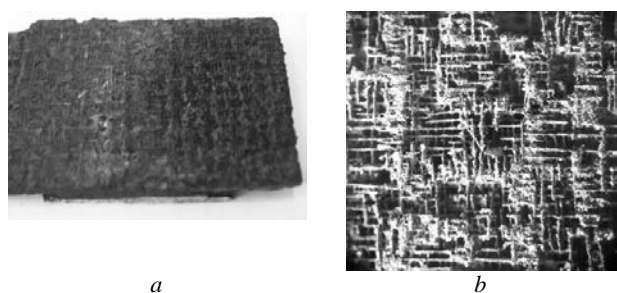
превышает условную линейную скорость разрушения УВТК-покрытий на УУКМ. За время экспозиции в потоке до разрушения покрытия образца № 1 (1213 с) разрушение в непокрытом УУКМ распространилось бы на глубину не менее 3 мм.



Фиг. 4. Внешний вид поверхности покрытия на образце № 1 после термоэрозионных испытаний: *a* – после испытания 1А; *b* – после испытания 3А; *c* – то же с увеличением (ширина поля – 14 мм)



Фиг. 5 – Внешний вид поверхности покрытия на образце № 2 после термоэрозионных испытаний: *a* – после испытания 2В; *b* – после испытания 4В; *c* – то же с увеличением (ширина поля – 7 мм)



Фиг. 6. Внешний вид непокрытой поверхности УУКМ после термоэрозионных испытаний: *a* – после испытания 2С; *b* – то же увеличено (ширина поля – 14 мм)

4. Выводы

1. Плазменные покрытия из УВТК составов $ZrB_2-15-MoSi_2$ и $ZrB_2-3SiC-5WC$ на подложках из УУКМ выдержали до разрушения, соответственно, 9 и 7 циклов нагрева химически нейтральным сверхзвуковым потоком продуктов сгорания при определяющих температурах поверхности $1466\text{ }^\circ\text{C}$ и $1480\text{ }^\circ\text{C}$ общей длительностью более 20 и 13 минут, сохраняя на протяжении этого времени надежную адгезионную связь с подложкой и сквозную целостность.

2. Разрушения покрытий на обоих образцах происходили в виде локальных прогаров без видимых трещин и нарушения адгезионной связи. Покрытие на образце № 2 испытывало более значительный линейный унос в виде одновременного разрушения поверхностного слоя по всей площади пятна нагрева без нарушения целостности нижележащих слоев.

3. В условиях нагрева происходит постоянное циклическое изменение цвета покрытий обоих составов и значений их коэффициента излучения – так же, как у монолитной УВТК. Это свидетельствует о подобии процессов, протекающих на поверхностях в процессе нагрева газовым потоком. Измеренное значение коэффициента излучения покрытия состава $ZrB_2-15MoSi_2$ изменялось в пределах $\epsilon = 0,61 - 0,71$, состава $ZrB_2-3SiC-5WC$ – в пределах $\epsilon = 0,51 - 0,69$.

4. В условиях термоэрозионного воздействия сверхзвукового потока продуктов сгорания стехиометрических воздушно-топливных смесей с температурой $2100\text{ }^\circ\text{C}$ испытанные УВТК-покрытия надежно обеспечивают увеличение времени эксплуатации УУКМ до начала разрушения его поверхности более, чем на 10 минут.

5. Представляется перспективным использование покрытий из УВТК на носовых частях и кромках крыльев гиперзвуковых летательных аппаратов, а также соплах ракетных двигателей и их элементах (вкладышах критического сечения, раструбах сверхзвуковой части) при их изготовлении из УУКМ.

5. Литература

1. Thomas, C.R. Advanced carbon-carbon composites for structural applications [Text] / C. R. Thomas, E. J. Walker // Carbon Fibres their Place in Modern Technology. – 1997. – N 19. – P. 122-123.
2. Awasthi, S. Carbon/carbon composite materials for aircraft brakes [Text] / S. Awasthi, J. L. Wood // Advanced Ceramk Materials. – 1988. – Vol. 3, –N 5. – P. 449-451.
3. Gofin, M.Ya. Heat Resistant and Thermal Protection Engineering Design of Reusable Space Vehicle [Text] / M.Ya. Gofin. – М.: ZAO «TF «MIR», 2003. – 672 p. (Russian).
4. Grigoriev, O. ZrB_2 -high-temperature composite material / O. Grigoriev, T. Dubovik, V. Subbotin, O. Koroteev, V. Vinokurov [Text] / Patent Ukraine №111831, 25.11.2016.
5. Podcherniaeva, I. ZrB_2 based HVAF high-temperature coating on metallic alloys / I. Podcherniaeva, O. Grigoriev, A. Panasijuk, U. Evdokimenko, V. Kisel, D. Jurechko // Powder metallurgy. – 2016. – №11/12. – P. 110-115.
6. Podcherniaeva, I. ZrB_2-MoSi_2 -system high-temperature laser coatings on graphite / I. Podcherniaeva, O. Grigoriev, A. Panasijuk, D. Jurechko // Superhard materials. – 2016. – №5. – P. 50-62.
7. Parco, M. High velocity spray deposition of WC cermets by an air-oxygen controlled combustion process. Thermal Spray: Fostering a sustainable world for a better life / M. Parco, M.I. Fagoaga, G. Barykin and C. Vaquero // Proceedings of the 2016 International Thermal Spray Conference, May 10-12, 2016, Shanghai (P.R. China).

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.