

УДК 629.7.063 (075.8)

## **Метод формирования термостойких защитных покрытий на поверхности углерод – углеродных теплозащитных материалов\*.**

С.А. Башилов, П.В. Никитин

### **Аннотация**

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) по большинству своих теплофизических и других характеристик можно отнести к разряду наиболее перспективных материалов, которые найдут широкое применение при разработке и создании планирующих космических летательных аппаратов нового поколения.

Однако в таком аспекте, УУКМ должны характеризоваться не только высокой жаропрочностью и термостойкостью, но и другими оптимальными свойствами, например, такими как высокая степень черноты поверхности теплозащитного покрытия ( $\epsilon_w > 0,85$ ) при ее низкой каталитической активности ( $K_w < 1,0$ ).

В статье анализируются научные основы наукоемкой технологии формирования термостойких защитных покрытий на поверхности УУКМ с улучшением  $\epsilon_w - K_w$  свойств.

### **Ключевые слова**

Аэродинамический нагрев, гетерогенный поток, теплообмен, газодинамические параметры, тепловая защита, каталитические свойства, оптические свойства.

---

\*. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-08- 00244-а).

Список принятых условных обозначений и сокращений

T0 – температура торможения;

$T_e$  – температура восстановления;

$m_p$  – масса частицы,

$V_p$  – скорость частицы в момент удара о подложку,

$\epsilon_w$  – степень черноты поверхности покрытия,

$k_w$  – коэффициент каталитической активности,

$d_p$  - диаметр частицы;

$u(x)$  - изменение скорости газовой фазы вдоль ускорителя;

$V_p(x)$  - изменение скорости твердой фазы вдоль ускорителя;

$f_p$  - площадь боковой поверхности частицы;

$\mu_0$ ,  $\mu_e$  - коэффициенты динамической вязкости при  $T_0$  и  $T_e$ ;

$\beta$  – градиент скорости в передней критической точке;

$Sc$  – критерий Шмидта

Сокращения.

КЛА - космический летательный аппарат

ТЗ - тепловая защита

ТЗП - теплозащитное покрытие

ТЗМ - теплозащитный материал

УУКМ – углерод - углеродный композиционный материал

Введение.

Как известно, излучательные  $\epsilon_w$ , каталитические  $k_w$  и теплофизические  $T_w$  свойства (в дальнейшем " $\epsilon_w - k_w - T_w$ " свойства) неразрывно связаны с составом материала, его физико-химическими характеристиками, кристаллической структурой, глубиной пробега излучения, пористостью, напряженным состоянием поверхности и другими характеристиками поверхностного слоя. При интенсивном аэродинамическом нагреве тепловой защиты гиперзвуковых ЛА эти свойства могут существенно изменяться. Это связано не только с интенсивным нагревом, но, главным образом, с процессами химического взаимодействия высокотемпературного газового потока с поверхностью материала. Такое реагирование вызывает значительные изменения, как химического состава, так и структуры поверхностного слоя ТЗП. Таким образом, стабилизация химического состава в поверхностном слое ТЗП при аэродинамическом нагреве является одной из важнейших задач

разработки научных основ улучшения теплозащитных свойств УУКМ для перспективных гиперзвуковых ЛА.

За влиянием степени нагрева на изменение различных свойств композиционных материалов можно проследить на следующем примере. Известно, что степень черноты  $\varepsilon_w$  дисицида молибдена ( $\text{MoSi}_2$ ) при нормальной температуре имеет  $\varepsilon_w = 0,92$ . С увеличением температуры поверхности до  $1200\text{K}$   $\varepsilon_w$  уменьшается до  $0,8$ , а при температуре поверхности  $T_w = 1900\text{K}$ ,  $\varepsilon_w$  становится равным  $0,6$ . Как видно, уменьшение  $\varepsilon_w$  с ростом температуры поверхности снижает излучательную способность поверхности ТЗП на  $35\text{...}40\%$ . Это в свою очередь, вызовет дополнительное увеличение температуры поверхности ТЗП на  $200\text{...}300$  градусов, что недопустимо в условиях натурного полета КЛА.

Еще более сильное влияние нагрев поверхности ТЗП может оказать на изменение каталитических свойств покрытия ( $k_w$ ). Увеличение температуры материала тепловой защиты (ТЗ) вызывает рост каталитической активности поверхности. Для отдельных типов ТЗП этот рост может достигать нескольких порядков величины, что вызовет увеличение в два, три раза теплового потока в конструкцию КЛА [1, 2, 3].

В общем случае, каталитическая активность ТЗП обуславливается множеством поверхностных процессов, таких как адсорбция, десорбция, диффузия, обменные химические реакции, процессы возбуждения электронных уровней поверхностного слоя и другие физико-химические процессы. Поэтому решение задачи стабилизации каталитической активности поверхности ТЗП с увеличением его температуры поверхности является крайне важной при разработке планирующих КЛА нового поколения.

Второй, не менее важной задачей, которая требует дальнейшего исследования, является увеличение степени черноты ТЗП при уменьшении каталитической активности поверхности в условиях высоких уровней температуры ( $2000\text{...}2500\text{K}$ ). Решение этой задачи позволит существенно до  $30\text{...}40\%$  увеличить излучение с поверхности КЛА, уменьшить влияние поверхностного катализа, реакций рекомбинации атомов в молекулы и, тем самым, снизить на  $300\text{...}400$  градусов рабочую температуру поверхности ТЗП, уменьшить на  $50\%$  тепловой поток в конструкцию КЛА.

Анализ вопроса показал, что разработка научных основ технологии формирования ТЗП с улучшенными "  $\varepsilon_w - k_w - T_w$  " свойствами возможна, путем введения в состав покрытия тугоплавких химических элементов \*.

При этом введенные элементы должны иметь сильные химические связи, такие как: ионные, ковалентные или ионно-ковалентные. Известно, что сильной ковалентной связью обладают металло-силициды, в то время как оксиды металлов имеют сильную ионную связь. Кроме того, оксиды характеризуются низкой каталитической активностью.

Таким образом, научная концепция данной работы связана с разработкой метода введения в базовый материал (УУКМ) силицидов и оксидов с добавлением тугоплавких химических элементов, типа Ti, Mo, Zr и др. Технологически такая задача решена традиционными методами, путем реализации диффузии элементов в высокотемпературных печах. Использование такой технологии требует значительных энергетических и временных затрат (сотни и тысячи часов). Поэтому в данной работе решение задачи будет осуществляться путем применения более совершенной, наукоемкой технологии, разработанной в МАИ на базе созданного низкотемпературного газодинамического метода (НТГДМ) формирования тонких приповерхностных слоев. Эта технология, получившая наименование НТГДМ-технологии, позволяет мобильно, в течение нескольких десятков секунд, формировать на значительных площадях поверхностные слои толщиной до нескольких десятков микрон, с варьированием спектра химических элементов в составе покрытия. Однако эта задача не решается просто. Проведенные экспериментальные исследования показали, что в процессе формирования композиционного материала не выполняется закон адитивности, то есть нельзя простым набором рецептуры химических элементов получать покрытия с необходимыми "  $\varepsilon_w - k_w - T_w$  " свойствами. Поэтому решение задачи требует разработки специальных экспериментально-теоретических методов как по прогнозированию этих свойств и их улучшению, так и по методам их определения.

1. Низкотемпературный газодинамический метод формирования покрытий.  
Физический принцип. Краткое описание.

Низкотемпературный газодинамический метод (НТГДМ) формирования разнофункциональных покрытий разработан в начале 90-х годов в Московском авиационном институте [4].

\*) Такая работа впервые приведена в МАИ д.т.н., проф. Терентьевой В.С. и д.т.н. в.н.с. Лебедевым П.Д.

Метод является логическим развитием холодного газодинамического метода (ХГМ), разработанного учеными ИТПМ СО РАН, г. Новосибирск [5]. Этот метод уже сегодня нашел широкое применение в промышленности не только в России, но и зарубежом.

### 1.1. Физическая сущность низкотемпературного газодинамического метода.

Физическая сущность низкотемпературного газодинамического метода (НТГДМ) [3,6,...,10] заключается в том, что покрытия синтезируются в результате соударения с твердой подложкой мелкодисперсных частиц, ускоренных в сверхзвуковом потоке газаносителя. При этом согласно закону сохранения энергии кинетическая энергия частицы при ударе переходит тепловую. Этот физический процесс можно записать в виде уравнения баланса энергии в зоне удара частицы:

$$m_p \frac{V_p^2}{2} = k(Q_1 + Q_2) \quad (1),$$

где  $m_p$  и  $V_p$  - масса и скорость частицы,  $Q_1$  и  $Q_2$  - теплоты, затраченные на изменение локальной температуры и формы частицы и подложки соответственно,  $k$  - коэффициент аккомодации энергии в момент удара. Если  $k = 1$ , то при ударе кинетическая энергия частицы полностью перешла в теплоту. Процесс удара частицы о твердую подложку является высокоскоростным процессом. По разным оценкам, время удара составляет 10-5...10-7 с. Это значит, что на небольшой площади удара сконцентрирована значительная мощность. Например, просто показать, что если медная частица, имеет скорость  $V_p = 1000$  м/с, то в момент удара о подложку ее удельная энергия составит  $E_p = 5 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$ . Пусть при этом частица и подложка выполнены из однородного материала, меди. Допустим, что при

$k = 1$  в формуле (1) эта энергия в момент удара делится поровну между частицей и подложкой. Если далее предположить, что доля энергии частицы расходуется только на нагревание ее всей ее массы, то просто рассчитать, что частица в момент удара нагреется на ~800...1000К.

### 1.2. Схема реализации низкотемпературного газодинамического метода.

Блок - схема реализации НТГДМ представлена на рис.1. Сжатый воздух накачивается в емкость (баллон) 8 с помощью компрессора. По пневматическим магистралям,

оснащенным запорными вентилями, сжатый воздух поступает в систему управления расходом газа 3, смонтированную на общем пульте управления газодинамической установкой.

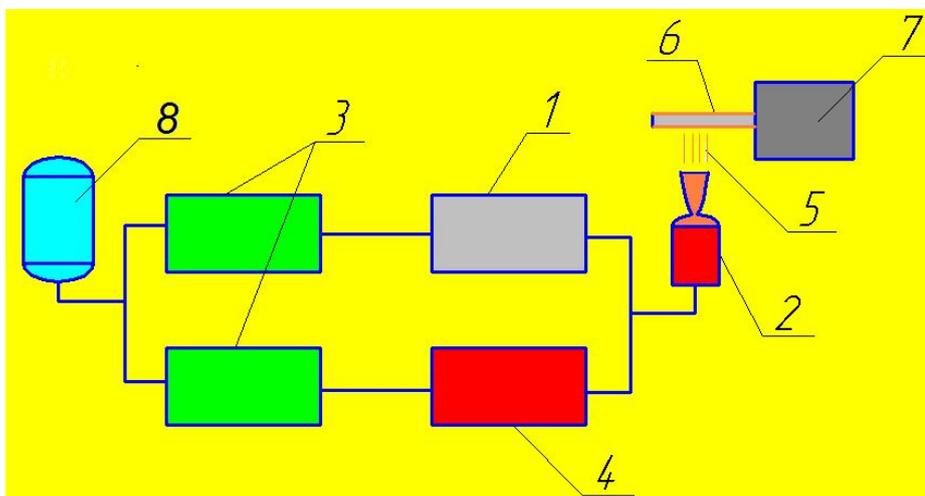


Рис. 1. Блок- схема установки.

1 - система подачи порошка, дозатор; 2 - камера смешения с ускорителем потока; 3 - система управления расходом газа; 4 - электрический нагреватель газа-носителя; 5 - двухфазный сверхзвуковой поток; 6 - обрабатываемая деталь; 7 - механизм перемещения детали; 8 - баллон сжатого воздуха.

Часть сжатого воздуха поступает в подсистему подачи порошка 1 (дозатор порошка), используется для подготовки газопорошковой смеси с последующей ее транспортировкой в камеру смешения 2. Другая, большая часть сжатого воздуха подается в электрический нагреватель газа 4, в котором воздух нагревается до необходимой, расчетной температуры. Массовые расходы газопорошковой смеси и газа-носителя регулируются до оптимальных соотношений в устройствах 1 и 4, а затем подаются в камеру смешения 2, конструкция которой обеспечивает тщательное их перемешивание при необходимом уровне параметров - температуры,  $T_k$  и давления,  $P_k$ . Полученная таким образом в камере смешения смесь газа и порошка подается в ускоритель (сверхзвуковое сопло), где формируется сверхзвуковой двухфазный поток 5. Достигнув расчетной скорости, этот поток направляется на обрабатываемую деталь (подложку) 6. Обрабатываемая деталь закрепляется в устройстве 7, которое перемещает деталь, обеспечивая необходимое вращательное и возвратно-поступательное перемещение. С целью увеличения коэффициента использования порошка перемещение детали в процессе нанесения покрытия должно осуществляться таким образом,

чтобы продольная ось двухфазного потока была перпендикулярна поверхности обрабатываемой детали.

Режим нанесения покрытия задается совокупным значением параметров смеси в камере смешения,  $T_k$  и  $P_k$  и массовыми расходами порошка и газа-носителя. Параметры  $T_k$  и  $P_k$  рассчитываются, исходя из необходимого уровня скорости частиц порошка в двухфазном потоке, которая, в свою очередь, определяется типом наносимого покрытия (металлическое или неметаллическое и др.) и материалом детали (подложки).

Таким образом, совокупность указанных параметров и характеристик материалов в сочетании с формой обрабатываемой детали представляют НТГДМ - технологию формирования покрытия для данной пары материалов "порошок - подложка". Такая технология, как правило, отрабатывается экспериментально.

### 1.3. Особенности формирования покрытий НТГДМ – технологией.

Очевидно, что в зоне удара материалы частицы и подложки сильно пластифицируются и деформируются, что обеспечивает все необходимые условия для формирования покрытия. Понятно, что в реальном случае удар частицы о подложку сопровождается более сложным комплексом процессов. Например, при ударе часть энергии расходуется на деформацию частицы и подложки. Определенная доля энергии отводится от зоны удара за счет теплопроводности. Кроме того, что очень важно, кинетическая энергия, которой обладала частица в момент удара, концентрируется на небольшой площади контакта между деформированной поверхностью частицы и подложки. Как отмечалось ранее, время удара очень мало. Это значит, что процесс удара в зоне контакта можно считать квазиadiaбатным, т.е. вполне допустимо, что основная доля энергии расходуется на нагревание тонких, приповерхностных слоев массы материала частицы и подложки в зоне контакта. В таком случае локальная температура в зоне может значительно превысить температуру плавления материалов частицы и подложки. Кроме этого следует иметь в виду, что в зоне удара давление может достигать экстремальных значений. Например, импульсный динамический напор медной частицы при указанной ранее скорости достигает уровня  $\sim 103$  МПа. Это значит, что динамический удар частицы о подложку вносит значительный вклад в процесс деформации материалов и образования покрытия.

Рассмотренный процесс по своей физической природе аналогичен технологии формирования покрытий плазменным методом [11]. Однако принципиальное отличие этих технологий заключается в том, что в плазменной технологии частица пластифицируется от нагрева в высокотемпературном плазменном потоке еще до удара о подложку. Кроме того, в

плазменной технологии роль динамического удара в формировании покрытия ничтожно мала вследствие малости скорости частицы в момент удара. Это значит, что в плазменной технологии поверхность подложки не подготовлена, не активирована для образования прочного сцепления с материалом частицы. Поэтому поверхность необходимо предварительно подвергать специальной обработке. Этот серьезный недостаток устранен в НТГДМ-технологии, поскольку частица в момент удара обладает большой скоростью, в 3...4 раза превышающей скорость звука. В результате кинетическая энергия частиц столь высока, что она обеспечивает как очистку и активацию обрабатываемой поверхности, так и процесс формирования высококачественного покрытия.

Тип покрытия, синтезированного НТГДМ - технологией, и его характеристики определяется составом (композицией) материала. В НТГДМ - технологии композиционный состав покрытия "набирается" для получения нужных свойств из необходимого количества химических элементов или соединений химических элементов - металлов, окислов, карбидов, нитридов и др. При этом компоненты композиции должны быть изготовлены в виде порошков с дисперсностью от 3 до 15 мкм. Спектр дисперсности определяется плотностью каждого материала композиции. Необходимая смесь разнородных порошков, составленная в соответствующих массовых долях, предварительно перемешивается в специальном газодинамическом смесителе. Затем во взвешенном в газовом потоке состоянии доставляется в форкамеру ускорителя и далее разгоняется в потоке газа-носителя до расчетной для данной композиции скорости. Конечное значение скорости гетерогенного потока на срезе ускорителя определяется уровнем начальной температуры и давления газа-носителя в форкамере. Температура частицы при этом составляет не более 20% от температуры плавления материала частиц. Так, например, для получения скорости газа-носителя (воздуха), превышающей скорость звука в 2 раза, его начальная температура не должна превышать 600К при давлении 0,5... 1,0 МПа. Таким образом, низкий уровень температуры исключает физико-химические превращения и окисление материала, т.е. частица достигает подложки в своем исходном состоянии. Это позволяет использовать в качестве газа-носителя дешевый технический воздух.

Первостепенное значение в процессе формирования покрытий НТГДМ-технологией приобретает импульсный динамический удар. При этом уровень динамического давления, реализуемого при ударе столь велик, что в зоне удара возникают процессы, подобные сварке взрывом или трением.

Это значит, что импульсное соударение высокоскоростных твердых частиц с подложкой вызывает взаимную сдвиговую деформацию кристаллических решеток в их структуре, активацию сопряженных поверхностей, включая очистку от окисных пленок и других загрязнений, а также значительное повышение температуры в пятне контакта. Все эти эффекты обеспечивают высокий уровень адгезионных и когезионных свойств покрытий, а также их деформационное упрочнение по всей его толщине.

В НТГДМ - технологии вследствие низкой температуры газа-носителя значительно расширяется степень дисперсности используемых порошков, поскольку они не подвергаются в потоке испарению или другим физико-химическим превращениям. Использование мелкодисперсных частиц позволяет улучшить заполнение пустот между зернами частиц в покрытии, что увеличивает его плотность, т.е. снижает пористость покрытия. Объем микропустот (пористость) уменьшается, микроструктура покрытия становится однородной, качество покрытия улучшается. В результате появляется возможность уменьшить толщину покрытия, что экономит расход порошка, а, следовательно, удешевляет технологию производства. Кроме того, высокий уровень кинетической энергии частиц в гетерогенном потоке дает возможность использовать в незначительных дозах специальные самовоспламеняющиеся при ударе порошковые смеси (СВС). Этот прием увеличивает температуру в зоне формирования покрытия вследствие протекания в СВС аномальных экзотермических реакций. В результате процесс формирования покрытий интенсифицируется, становится возможным формирование покрытий нужной толщины из оксидов карбидов, нитридов, боридов, повышается уровень адгезионных и когезионных свойств. Это объясняется тем, что в результате одновременного воздействия ударно-волновых и тепловых нагрузок в пятне соударения происходят физико-химические и фазовые превращения как между подложкой и первым слоем покрытия, так и в последующих слоях, в объеме материала. Например, с использованием соответствующих незначительных присадок СВС удалось синтезировать на подложке следующие типы покрытий: Ti+TiC, Si+SiC, Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbC. Полученные типы керамик и металлокерамик находят широкое применение в новых технологиях в силу своих высоких термических и механических свойств.

В комплексе процессов, сопутствующих синтезу покрытий НТГДМ-технологией, выявлен ряд особенностей, исследование которых может открыть еще большие научные и практические возможности метода.

2. Общая математическая модель одномерного течения гетерогенной смеси в каналах при наличии межфазного теплообмена.

При постановке задачи под термином «гетерогенная смесь» понималась двухфазная, газопорошковая смесь: газ – носитель + частицы. В такой смеси соотношение массовых концентраций фаз изменялось в пределах: массовая концентрация частиц до 10%, массовая концентрация газовой фазы более 90%. При этом предполагалось, что полидисперсность частиц порошка может варьироваться в пределах 2...20 мкм (субмикронный диапазон).

При такой массовой концентрации фаз течение газа в ускорителе подчиняется основным положениям механики сплошной среды, а субмикронные частицы перемещаются в ускорителе по струйкам тока газового потока.

Кроме того, при разработке математической модели принималось, что течение газовой фазы в ускорителе одномерное, невязкое, изоэнтропическое. Для такого течения размеры ускорителя и распределение скорости по его длине описываются уравнениями термо - и газодинамики для идеального газа в виде [12]:

- уравнение неразрывности газового потока для критического сечения площадью  $F_{кр}$ :

$$m_{газ} = \frac{P_0}{\sqrt{T_0}} F_{кр} \sqrt{\frac{k}{R}} \left( \frac{2}{k+1} \right)^{\frac{(k+1)}{2(k-1)}} ; \quad (2.1)$$

- уравнение корреляции площади сечений сопла  $F(x)$  и скорости потока  $M(x)$  по оси  $x$  сопла:

$$\frac{F_{кр}}{F(x)} = \frac{\left( \frac{k+1}{2} \right)^{\frac{k+1}{2(k-1)}} \cdot M(x)}{\left( 1 + \frac{k-1}{2} M^2(x) \right)^{\frac{k+1}{2(k-1)}}} . \quad (2.2)$$

При расчете одномерного течения гетерогенной смеси в ускорителе с учетом вязкости газа-носителя использовалась математическая модель, составленная на базе уравнений Навье – Стокса. Уравнение для одномерного стационарного течения каждой из фаз при следующих допущениях:

- фазы гетерогенной смеси локально однородные;
- межфазовые превращения отсутствуют;
- взаимодействие между частицами отсутствует;
- отсутствует дробление частиц или их коагуляция;

- на частицу действует только сила аэродинамического сопротивления газовой фазы.

В такой постановке уравнения сохранения для течения каждой  $i$ -ой фазы с массовой концентрацией  $c_i$  могут быть представлены в виде [13]:

- уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial(c_i \cdot c_i \cdot u_i)}{\partial x} = 0, \quad (2.3)$$

- уравнение движения:

$$c_i c_i u_i \frac{du_i}{dx} = - \frac{d(c_i p)}{dx} + R_{i \text{ аэр.}}, \quad (2.4)$$

где для газовой фазы  $u_i \equiv u(x)$ , для твердой фазы  $u_i \equiv V_p(x)$ ,  $R_{i \text{ аэр.}}$  - сила аэродинамического сопротивления межфазного взаимодействия, описывается соотношением вида:

$$R_{i \text{ аэр.}} = C_{\text{аэр}} \frac{c_i(x)_{\text{газ}} [u(x) - V_p(x)]^2}{2} \cdot f_{\text{мид}} \cdot n, \quad (2.5)$$

где  $\rho_i(x)_{\text{газ}}$  - изменение плотности газа по длине ускорителя;  $f_{\text{мид}}$  - площадь миделева сечения частицы;  $n$  - число частиц в единице объема:

$$n = \frac{6c_i}{d_p^3},$$

где  $C_{\text{аэр}}$  - коэффициент аэродинамического сопротивления сферы субмикронного диапазона, рассчитывается по соотношениям, предложенным в работе [14]

- уравнение энергии:

$$c_i \cdot c_i \cdot u_i \frac{d}{dx} \left( \frac{u_i^2}{2} \right) = - \frac{\partial(c_i \cdot p \cdot u_i)}{\partial x} + Q_{i \text{ кон.}}, \quad (2.6)$$

где для газовой фазы  $u_i = u_{\text{газ}}$ , а для твердой фазы  $u_i = V_p$ .  $Q_{i \text{ кон.}}$  – тепловой поток межфазного конвективного теплообмена в единице объема гетерогенной смеси, т.е.  $Q_{i \text{ кон.}} = Q_{\text{кон.}}$  – представляется уравнением конвективного теплообмена Ньютона в виде [15]:

$$Q_{\text{кон.}} = \sigma(x) [T(x)_{\text{газ}} - T(x)_p] \cdot f_p \cdot n, \quad (2.7)$$

где  $\bar{b}(x)$  - изменение среднего коэффициента теплоотдачи между газовой и твердой фазами вдоль ускорителя,  $T(x)_{\text{газ}}$  и  $T(x)_p$  - изменение температуры газа и частицы вдоль ускорителя, соответственно,  $f_p = \pi d_p^2$  - площадь боковой поверхности частицы, как и ранее  $n = \frac{6c_i}{d_p^3}$ .

Записанная система уравнений решается на ЭВМ методом итераций для соответствующих граничных условий.

Результаты решения газодинамики гетерогенного течения по длине ускорителя приведены на рис. 2.

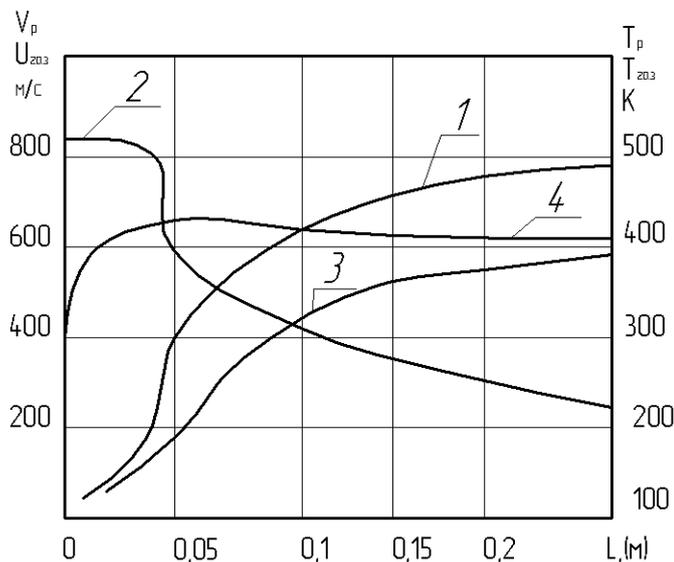


Рис.2. Изменение скорости и температуры  $T_{\text{газ}}$  газового потока, а так же скорости  $V_p$  и температуры  $T_p$  частицы из Al  $d_p = 40$  мкм по длине ускорителя:

1 – скорость газовой фазы, 2 – температура газовой фазы, 3 – скорость частицы из Al, 4 - температура частицы из Al.

3. Формирование термостойких покрытий на поверхности углерод - углеродных теплозащитных материалов (УУКМ).

Известно, что в виду низкой термостойкости использование УУКМ в составе тепловой защиты КЛА многоразового применения возможно только при защите их поверхности специальными термостойкими покрытиями. Необходимость этого обусловлена активным химическим реагированием углерода с кислородом и азотом набегающего воздушного высокотемпературного потока. Для перспективных КЛА

планирующего класса такие термостойкие покрытия должны сочетать как высокую термостойкость к химической эрозии, так и оптимальные излучательные  $\epsilon_w$  и каталитические  $k_w$  свойства (« $\epsilon_w - k_w$ » - свойства).

В данной работе такие покрытия формировались на поверхности УУКМ с использованием НТГДМ - технологии, сущность которой сводится к следующему.

На первой стадии подбирались серия перспективных покрытий, с обоснованным композиционным составом, способных обеспечить необходимые « $\epsilon_w - k_w$ » - свойства. В итоге, такими композициями являлись две: Si + Ti + Mo + Cr, а также Si + Ti + Mo + B + Y. Выбранные композиции с определенным соотношением элементов спекались в высокотемпературных печах с нейтральной газовой средой. Образовавшиеся образцы в специальных мельницах размалывались в порошок с необходимой полидисперсностью. Из полученного таким образом порошка с использованием НТГДМ - технологии на поверхности теплоприемных элементов калориметрических датчиков, выполненных их тугоплавких металлов типа Mo, W, Ta, формировались тонкие покрытия.

Далее на высокотемпературном газодинамическом стенде проводилось экспериментальное определение « $\epsilon_w - k_w$ » - свойств покрытий [16].

4. Результаты экспериментального определения « $\epsilon_w - k_w$ » - свойств защитных покрытий на поверхности УУКМ.

Результаты экспериментального определения « $\epsilon_w - k_w$ » - свойств приведены в таблице 1. В таблице плотность теплового потока  $q_{Tw}$  приведена к температуре поверхности  $T_w$ , указанной в соответствующем столбце.

Определение константы скорости каталитической рекомбинации  $k_w$  проводилось с использованием выражения

$$k_w = \frac{\alpha \cdot S}{c_w (1-\alpha)}, \quad (2,8) \quad \text{где}$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{0,47Sc^{-2/3} \cdot [2\beta(\mu_e \rho_e)_0]^{1/2}}{\rho_w \cdot k_w}} \quad (2.9), \quad \text{а}$$

$$S = 0,47Sc^{-2/3} [2\beta(\mu \cdot \rho)_0]^{1/2} \quad (2.10)$$

Табл. 1.

Результаты экспериментального определения « $\epsilon_w - k_w$ » свойств УУКМ с термостойкими покрытиями.

№ п/п	Тип покрытия	$q_{T_w}$	$T_w$	$\epsilon_w$	$kw$
-	-	кВт/м <sup>2</sup>	К	-	м/сек
1	Силицированный углерод	1400	2170	0,85	< 100
2	Si-Ti-Mo-Cr	650	1800	0,89	0,88
3	Si-Ti-Mo-B-Y	460	1670	0,78	0,18

При этом необходимые параметры в (2.9) и (2.10) определялись из серии экспериментов, проведенных для одинаковых параметров набегающего потока посредством калориметрирования специальными калориметрами. Так, например, при определении теплового потока с абсолютной каталитической активностью ( $q_0, kw \rightarrow \infty$ ) теплоприемный элемент калориметра изготовлялся из тугоплавкого металла без покрытия. При определении  $q_0, kw$  в каталитически активную поверхность теплоприемный элемент калориметра изготовлялся из тугоплавкого металла с соответствующим покрытием, толщиной  $\sim 20...30$  мкм. Эта операция осуществлялась с использованием НТГДМ - технологии.

Погрешность определения « $\epsilon_w - kw$ » свойств в предложенном методе не превышала  $\pm 10...15\%$ , что обеспечивалось погрешностью калориметрирования потоков  $\pm 7\%$ .

Из приведенных в таблице данных следует, что наиболее оптимальным с позиции улучшения « $\epsilon_w - kw$ » свойств являются покрытия Si-Ti-Mo-Cr.

Выводы.

1. Разработан и апробирован комплексный метод формирования покрытий на поверхности углерод – углеродных теплозащитных материалов с целью улучшения термостойкости, а также излучательных « $\epsilon_w$ » и каталитических « $kw$ » свойств.

2. Комплексный метод включает:

- подбор оптимальных композиций элементов таблицы Д.И. Менделеева;
- изготовление выбранной композиции в виде полидисперсного микропорошка;
- формирование покрытия с использованием НТГДМ-технологии;
- экспериментальное определение « $\epsilon_w - kw$ » свойств на высокотемпературном газодинамическом стенде.

## Библиографический список.

1. Гулард Р. «О влиянии скоростей каталитической рекомбинации на теплопередачу при торможении гиперзвукового потока». «Вопросы ракетной техники». 1959, № 5, с. 3...23.
2. Анфимов Н.А. «Ламинарный пограничный слой на химически активной поверхности». – «Известия АН СССР, ОТН, Механика и машиностроение», 1962, № 3, с. 46...52.
3. Никитин П.В. «Тепловая защита» Учебник высшей школы. М.: Изд. МАИ, 2006, 510 с. с ил.
4. Дикун Б.В., Никитин П.В. «Способ нанесения покрытий». Патент РФ, № 2082823 от 17.06.1991г.
5. Алхимов А.П., Папырин А.Н. и др. «Способ получения алюминиевых покрытий» Авторское Свидетельство. № 1618782 от 17.11.1983. Авторское Свидетельство № 1618777, 1986. Авторское Свидетельство № 1618778, 1986. 6. Никитин П.В. и др. «Газодинамический метод синтеза новых многофункциональных покрытий с предсказуемыми теплофизическими свойствами». Доклад на «Международном аэрозольном симпозиуме (IAS-3)». Декабрь 1996. с. 3...8.
7. Никитин П.В. и др. «Структура и свойства газодинамических покрытий». Доклад. «2-ой Международный форум по тепло - и массообмену». Минск, 1992, с. 168...173.
8. Никитин П.В., Пророков С.М. «Закономерности формирования и свойства газодинамических покрытий». Доклад. «3-ий Международный форум по тепло - и массообмену». Минск, 1996, с. 78...84
9. Nikitin P.V. "Using of Supersonic Low Temperature Heterogeneous Flows for Multi-Functional Coatings Creation". Report of "The 8 Symposium on Heat Transfer". Poland, Bialowieza, September, 1992, p. 32...37.
10. P. Nikitin. "Cold Gas Dynamic Method for Synthesis of the Composite Materials and Multi - Functional Coatings with the Predicted Thermo-physical Characteristics». The Paper of the International Conference on Fluid and Thermal Energy Conversion 94". Denpasar, Bali, Indonesia, December, 1994, p. 207...218.
11. Кудинов В.В. Плазменные покрытия.- М.: Наука, 1977. 183 с.

12. В.К. Кошкин, Т.В. Михайлова «Техническая термодинамика». М.: Издательство МАИ, 2007. – 368с.: ил.

13. Лепешинский И.А. «Газодинамика одно- и двухфазных течений в реактивных двигателях». М. Издательство МАИ. 2003.

14. Henderson, C. V., AIAA Journal 14, 707, 1976.

15. В.С. Авдеевский, Б.М. Галицейский, Г.А. Глебова и др. «Основы теплопередачи в авиационной и ракетно – космической технике. Учебник для авиационных специальностей вузов».; Под общ. ред. В. С. Авдеевского, В.К. Кошкина. 2-е изд., переработанное и дополненное – М.: Машиностроение, 1992, 518с.

16. Никитин П.В., Степаненко С.А. «Метод определения степени черноты термостойких покрытий». Статья в журнале «Вестник московского авиационного института», декабрь, 2008, том № 15, с. 58...61

#### **Сведения об авторах:**

Башилов Сергей Александрович. ЗАО НПП «Проект – техника». Начальник отдела внешних связей и рекламы; тел.: 8 (495) 729 45 19. e-mail: bashilov@pr-t.ru

Никитин Петр Васильевич, профессор, доктор технических наук. Московский авиационный институт (государственный технический университет), тел:158 49 30; e-mail: petrunecha@mtu-net.ru