

УДК 629.786.085

doi: 10.32620/aktf.2020.8.18

Ю. И. ЕВДОКИМЕНКО<sup>1</sup>, И. А. ГУСАРОВА<sup>2</sup>, Г. А. ФРОЛОВ<sup>1</sup>,  
В. М. КИСЕЛЬ<sup>1</sup>, С. В. БУЧАКОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
Национальной Академии наук Украины, Киев, Украина*

<sup>2</sup> *Государственное конструкторское бюро «Южное» им. М. К. Янгеля, Днепр, Украина*

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ТЕРМОЭРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

Проведено исследование теплофизических характеристик, жаростойкости и термоэрозионной стойкости высокотемпературной конструкционной керамики (КК), разработанной в НТУУ "Киевский политехнический институт им. И. Сикорского" под руководством член-корреспондента НАН Украины, профессора П. И. Лободы и предназначенной для применения в аэрокосмической технике, в частности – для изготовления аэродинамических поверхностей многоразовых гиперзвуковых летательных аппаратов и теплонапряженных элементов газодинамических трактов их двигателей. Были исследованы образцы КК системы  $B_4C-SiC-B_6Si$  двух составов (№ 1 и №2), отличающихся массовым содержанием компонентов исходной шихты. Были определены температурные зависимости удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности КК, коэффициент излучения, жаростойкость в окислительной среде и термоэрозионная стойкость в сверхзвуковом потоке продуктов сгорания воздушно-керосиновой топливной смеси. Температурную зависимость удельной теплоемкости определяли прибором ИТ-с-400 (в диапазоне 40 °С – 440 °С) и расчетным путем по температурным зависимостям удельной теплоемкости компонентов системы в соответствии с правилом Реньо (до 2100 °С). Температурная зависимость коэффициента теплопроводности КК состава №1 определена методом решения обратной задачи теплопроводности на компьютерной модели на основании экспериментальных данных (температурных полей и тепловых потоков с тыльной стороны образца), полученных в условиях одностороннего нагрева восстановительным пламенем пропан-кислородной сварочной горелки. Коэффициент теплопроводности КК состава № 1 возрастает от 11,0 Вт/(м·К) при 25,1 °С до 24 Вт/(м·К) при 1400 °С, а коэффициент излучения в диапазоне температур 1000 °С – 1400 °С составляет  $\varepsilon = 0,96 \pm 0,02$ . При исследованиях жаростойкости КК обоих составов в окислительном пламени кислородной сварочной горелки при температуре поверхности 1400 °С после двух часов нагрева средние по двум испытанным образцам составов № 1 и № 2 значения массового уноса составляют 2,1 % и 1,4 %, соответственно (при толщине образца 4 мм). Испытания в сверхзвуковом потоке продуктов сгорания при температуре поверхности 1400 °С подтверждают высокую стойкость материала к термоэрозионному воздействию окислительной среды – изменение морфологии нагреваемой поверхности образца после шести пятиминутных циклов нагрева проявлялось лишь увеличением её шероховатости без видимых признаков окисления. Высокие теплопроводность, жаро- и термоэрозионная стойкость, коэффициент излучения исследованной КК при температуре 1400 °С в сочетании с низкой плотностью (2,7 г/см<sup>3</sup>) делают перспективным её применение в качестве высокотемпературного конструкционного материала аэрокосмической техники.

**Ключевые слова:** конструкционная керамика; система  $B_4C-SiC-B_6Si$ ; теплофизические характеристики; высокотемпературные испытания; жаростойкость; стойкость к термоэрозионному воздействию.

### Введение

Разработка многоразовых гиперзвуковых летательных аппаратов (ЛА) требует материалов для наиболее теплонапряженных элементов аэродинамических поверхностей и газодинамического тракта двигателей, способных работать в высокоскоростном потоке окислительного газа при высоких температурах поверхности. В области температур выше 1700 °С наиболее перспективны ультравысокотем-

пературные керамики на основе боридов, карбидов, нитридов титана, циркония, гафния, тантала (температура плавления более 3000 °С, плотность выше 6 г/см<sup>3</sup>) в сочетании с карбидом кремния (температура диссоциации 2545 °С, 3,2 г/см<sup>3</sup>) [1]. Большая часть указанных элементов гиперзвуковых ЛА работает при температурах ниже 1500 °С, и они могут быть изготовлены из более легких бескислородных керамик, в частности – из керамических композитов на основе карбида бора  $B_4C$  (2350 °С, 2,52 г/см<sup>3</sup>).

Задачей данного исследования было определение теплофизических характеристик (температурных зависимостей удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности в диапазоне температур до 1400 °C), жаростойкости и термоэрозионной стойкости в окислительном газовом потоке при температуре поверхности 1400 °C конструкционной керамики с плотностью 2,7 г/см<sup>3</sup>, разработанной в НТУУ "Киевский политехнический институт им. И. Сикорского" под руководством член-корреспондента НАН Украины, профессора П. И. Лободы.

## 1. Объект исследования

Для проведения исследования были предоставлены образцы КК системы В<sub>4</sub>С-SiC-B<sub>6</sub>Si двух составов, изготовленных методом реакционного спекания и отличающихся массовым содержанием карбида бора В<sub>4</sub>С: состав № 1 – 52 %; состав № 2 – 46 %.

Образцы в форме цилиндров диаметром 15 мм и высотой 10 мм и дисков того же диаметра толщиной 4 мм имеют среднюю плотность  $\rho_0 = 2,71$  г/см<sup>3</sup>.

## 2. Методика исследования

### 2.1. Методика определения температурной зависимости удельной теплоемкости

Температурную зависимость удельной теплоемкости (УТ) конструкционной керамики системы В<sub>4</sub>С-SiC-B<sub>6</sub>Si (КК В<sub>4</sub>С-SiC-B<sub>6</sub>Si, КК) в диапазоне температур 20 – 400 °C определяли прибором ИТ-с-400, в диапазоне температур до 2100 °C – расчетным путем по температурным зависимостям УТ компонентов системы в соответствии с правилом Реньо, представляющим теплоемкость смесей веществ аддитивной величиной. Соответственно, удельная теплоемкость смесей определяется выражением

$$c_{p\Sigma} = \Sigma(\gamma_i c_{pi}) / \Sigma(\gamma_i),$$

где  $c_{p\Sigma}$  – удельная теплоемкость смеси,  $\gamma_i$  – массовая доля  $i$ -того компонента,  $c_{pi}$  – удельная теплоемкость компонентов смеси.

Исследуемая КК состоит (по исходной шихте) из трех бинарных соединений (В<sub>4</sub>С, SiC, В<sub>6</sub>Si) и двух простых веществ (кремния и углерода). Массовое содержание кремния и углерода очень близко к стехиометрическому в карбиде кремния. В процессе реакционного спекания происходит образование вторичного карбида кремния, увеличивающее его общую массовую долю, но её конечное значение не известно. Во всяком случае, наблюдаемое выделение из образцов при их нагреве до 1400 °C жидких

капель (которые в этой системе могут быть только эвтектикой Si + 0,75 ± 0,05 % (ат.) SiC, имеющей температуру плавления 1404 ± 5 °C) указывает, что после спекания в керамике остаются фазы свободных кремния и углерода.

Значения УТ карбидов бора и кремния, кремния и углерода в форме графита взяты из электронной базы данных «The NIST Chemistry WebBook» Национального института стандартов и технологии США, доступной в сети Интернет [2].

Надежных справочных данных о температурной зависимости УТ силицида гексабора В<sub>6</sub>Si в литературе найти не удалось. В работе [3] приведены полученные авторами в диапазоне 100...1000 °C значения этой зависимости для образцов силицида гексабора, облученных различными дозами  $\gamma$ -излучения, в сравнение с необлученным образцом. Данные приведены с учетом окисления, происходящего в диапазоне температур 570...900 °C. Температурная зависимость УТ силицида гексабора В<sub>6</sub>Si, принятая для дальнейших расчетов, получена нами путем экстраполяции температурной зависимости необлученного образца до температур 0 С и 1600 °C и игнорирования эффекта окисления интерполяцией в диапазоне 570...900 °C. Точность полученной зависимости невелика, но при содержании В<sub>6</sub>Si в исследуемой системе менее 6 % это не имеет существенного влияния на результаты вычислений.

### 2.2. Методика определения температурной зависимости коэффициента теплопроводности

Методика определения теплопроводности керамических и композиционных материалов в широком диапазоне температур основана на использовании компьютерной модели процесса одностороннего нагрева образца и последующих расчетах зависимости коэффициента теплопроводности (КТ) материала от температуры с использованием экспериментальных данных о зависимостях от времени температур на нагреваемом  $T_{hot\ exp}$ , тыльном («холодном»)  $T_{cold\ exp}$  торцах цилиндрического образца и теплового потока с тыльной поверхности. В расчетах использовалась простейшая одномерная модель, предполагающая равномерный нагрев поверхности образца и отсутствие теплообмена через его боковые поверхности. В модели исходная температура образца является начальным условием, экспериментальная зависимость от времени температуры нагреваемой поверхности и тепловой поток с холодной поверхности – граничными условиями 1-го и 2-го рода, соответственно. Для расчета также необходимо знание высоты образца, плотности материала  $\rho_0$  и зависимости удельной теплоемкости от температуры  $C_p(T)$ . Указанный набор данных позволяет од-

нозначно определить зависимость КТ исследуемого материала от температуры в диапазоне от начальной температуры до максимальной, достигнутой на нагреваемой поверхности в процессе эксперимента.

Определение температурной зависимости КТ – функции  $\lambda(T)$  – проводится подбором в компьютерной модели значений при различных температурах, обеспечивающих совпадение расчетной температуры на холодной поверхности с экспериментально определенной. Методика является вариантом широко применяемого метода определения функции  $\lambda(T)$  путем решения обратной задачи теплопроводности.

Модель реализована в программном пакете COMSOL Multiphysics®, представляющем собой интегрированную платформу для моделирования физических процессов (в том числе – теплопередачи) в любых средах и объектах любой формы [4].

Подбор проводится последовательными итерациями до совпадения экспериментальной ( $T_{\text{cold ex}}$ ) и расчетной ( $T_{\text{cold calc}}$ ) температур с заданной точностью на протяжении всего времени нагрева. Обычно точности совпадения  $\varepsilon = T_{\text{cold ex}} - T_{\text{cold calc}}$  на уровне  $\varepsilon = \pm 2^\circ$  при температурах до  $1000^\circ\text{C}$  и  $\varepsilon = \pm 5^\circ$  – до  $1400^\circ\text{C}$  оказывается вполне достаточно, т. к. она соответствует точности измерения самих температур.

Температуру в центре нагреваемого торца образца измеряли двумя пирометрами, установленными на расстоянии 1,4 м от поверхности под углом  $20^\circ$  к нормали и имеющими следующие технические характеристики:

- пирометр № 1 – INFRA THERM Converter IGA 100 (IMPAC Electronic GmbH, ФРГ) – диапазон измеряемых температур  $350 \dots 1800^\circ\text{C}$ . Длина волны  $\lambda = 1,45 \dots 1,8 \mu\text{m}$ . Возможный коэффициент излучения  $\varepsilon = 0,2 \dots 1,0$ . Ошибка измерений при температурах до  $1500^\circ\text{C}$  не превышает  $0,3\%$ ;

- пирометр № 2 – IMPAC ISQ 5-LO MB-30 (LumaSense Technologies, США) – диапазон измеряемых температур  $1000 \dots 3000^\circ\text{C}$ . Двухцветный пирометр с длинами волн  $\lambda = 0,9 \mu\text{m}$  (канал № 1) и  $\lambda = 1,05 \mu\text{m}$  (канала № 2). Коэффициент коррекции  $K = \varepsilon_1/\varepsilon_2 = 0,8 \dots 1,25$ . Ошибка измерений при температурах до  $1500^\circ\text{C}$  не превышает  $0,005 \text{ T}(^\circ\text{C}) + 2^\circ\text{C}$ . Частота измерений обоих пирометров – до 100 Гц.

Температура задней поверхности образца и чувствительных элементов (теплоприемников) датчика теплового потока измерялась термоэлектрическими преобразователями (ТЭП) типа К (хромель-алюмелевая термопара). На поверхности керамического образца закрепить спай ТЭП традиционными способами (чеканка или микросварка) не удастся, поэтому термопара укладывалась в канавку сечением  $0,5 \times 0,5 \text{ мм}$  на ней и уплотнялась смесью графит-

тового порошка с силикатным клеем.

Запись показаний пирометров и ТЭП производилась на персональный компьютер, во втором случае – специальной программой обработки данных через аналоговый преобразователь АКОН-Т.

Запись показаний пирометров и ТЭП во всех экспериментах со струйным нагревом образца проводилась с частотой измерений 1 Гц.

Схема измерительной ячейки экспериментальной установки показана на рис. 1.

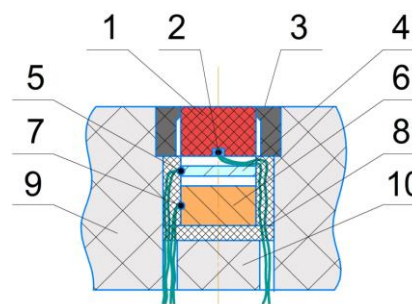


Рис. 1. Схема измерительной ячейки:  
1 – образец; 2 – ТЭП образца; 3 – втулка из УУКМ; 4 – горячий теплоприемник;  
5, 7 – ТЭП теплоприемников; 6 – холодный теплоприемник; 8 – асбестовая теплоизоляция;  
9 – основание из огнеупорного кирпича;  
10 – нижняя крышка

Для ограничения теплопередачи в радиальном направлении образец помещали во втулку из углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ), имеющего теплофизические характеристики, соизмеримые с ТФХ исследуемой КК.

Тепловой поток с тыльной поверхности образца измерялся двухслойным датчиком теплового потока, состоящим из двух теплоприемников, последовательно установленных с воздушным зазором между ними. Расположенный под образцом горячий теплоприемник представляет собой диск из нержавеющей стали 12Х18Н9Т диаметром 13 мм и толщиной 2 мм, установленный под ним холодный теплоприемник – цилиндр из меди М1 того же диаметра и высотой 8 мм. На середине высоты каждого чувствительного элемента зачеканены спаи ТЭП.

Нагрев образцов проводили промышленной сварочной кислород-пропановой горелкой, установленной на штативе с возможностью вертикального перемещения. Измерительную ячейку с образцом устанавливали под горелкой соосно на расстоянии  $120 \dots 200 \text{ мм}$  в зависимости от требуемого уровня стабилизации температуры поверхности.

Перед зажиганием горелки образец закрывали теплозащитным экраном, а объектив пирометра № 2 – шторкой, после настройки факела горелки её опускали в позицию нагрева, экран и шторку одно-

временно убирали, что обеспечивало точную фиксацию момент начала нагрева по реакции пирометра.

Для определения истинной температуры нагреваемой поверхности образца  $T_{hot}$  на участке одновременной записи пирометров определяли среднее значение коэффициента излучения материала, затем, используя его, во всем диапазоне достоверных значений яркостной температуры находили истинную температуру, кривую которой сглаживали аппроксимацией полиномом и интерполировали до её начального значения в исходный момент времени.

Кривые температур теплоприемников также аппроксимировали полиномами для сглаживания их производных, определяющих значения и динамику тепловых потоков в теплоприемники и, соответственно, теплового потока из образца. На основании сглаженных кривых температур теплоприемников  $T_1(\tau)$  и  $T_2(\tau)$  рассчитывались удельные тепловые потоки:

$$q'_{dat\ i} = T'_i(\tau)m_i c_{p\ i}(T)/S_i,$$

где индекс  $i$  – номер теплоприемника;

$m_i$ ,  $c_{p\ i}(T)$ ,  $S_i$  – масса, удельная теплоемкость и площадь нагреваемой поверхности теплоприемника.

Отдельно на компьютерной модели рассчитывался тепловой поток от второго («холодного») теплоприемника в теплоизоляцию из асбестового картона  $q'_{lost}$ . В одномерной модели граничными условиями были температура этого теплоприемника на нагреваемой поверхности теплоизоляции и адиабатичность её холодной поверхности. Толщина теплоизоляции принималась 5 мм, теплофизические свойства листового асбеста брались из встроенной базы данных пакете COMSOL Multiphysics.

Удельный тепловой поток с тыльной поверхности образца  $q'_{out}(\tau)$  рассчитывали по формуле:

$$q'_{out}(\tau) = q'_{dat\ 1} + q'_{dat\ 2} + q'_{lost}.$$

Определение температурной зависимости коэффициента теплопроводности проводится на нескольких температурных полях, полученных в экспериментах при различных значениях теплового потока нагревающего пламени и соответствующих им темпах нагрева и уровня достигаемой температуры нагреваемой поверхности. Для каждого температурного поля находится своя описывающая функция  $\lambda(T)$ . Из полученного набора зависимостей отбраковываются явно выпадающие из него (как и поля, для которых они получены), а остальные – усредняются с получением функции  $\lambda_{cp}(T)$ . По этой зависимости для всех оставшихся в рассмотрении температурных полей рассчитывается температура тыльной поверхности образца и её отклонение от

расчетной. Статистическая характеристика отклонения по всем полям определяет точность полученной зависимости.

### 2.3. Методика определения жаростойкости в окислительной среде факела кислородной сварочной горелки при температурах до 2000 °С

Методика определения жаростойкости керамических материалов в окислительной среде факела кислородной сварочной горелки предполагает экспонирование образцов в струе горелки длительное время при постоянной температуре поверхности. Процесс нагрева проводится циклами по 5 – 30 минут, между которыми проводится взвешивание образца и оценивается состояние нагреваемой и тыльной поверхностей (визуально и под микроскопом МБС-9 с фотофиксацией).

Взвешивание образцов проводили на электронных лабораторных весах ВЛР-200 с абсолютной точностью  $\pm 1,0$  мг и относительной –  $\pm 0,05$  мг.

Испытания проводили при температуре поверхности 1400 °С, для этого горелку устанавливали на расстоянии 125 мм от образца толщиной 4 мм, размещавшегося в ячейке из шамотного кирпича.

Суммарная длительность нагрева была ограничена тремя часами, в течении которых испытывали по одному образцу каждого состава, и еще дополнительно испытали в течении двух часов по одному образцу из каждого состава.

### 2.4. Методика испытаний на термоэрозионную стойкость в сверхзвуковом газовом потоке при температурах поверхности до 1700 °С

Испытания КК на термоэрозионную стойкость проводили в сверхзвуковом потоке высокотемпературных продуктов сгорания топливной пары керосин-воздух при температуре поверхности 1400 °С. Генератором сверхзвукового потока служила воздухоохлаждаемая горелка ГВО-2М с диаметром критического сечения сопла 11 мм и выходного сечения – 16 мм. Давление в камере сгорания – до 2,0 МПа, испытания проводили при давлении 0,8 МПа и коэффициенте избытка окислителя  $\alpha \approx 1,25$ . На этом режиме скорость потока на срезе сопла составляет 1380 м/с, температура торможения – 1960 °С. Струя натекала на образец ортогонально, расстояние между срезом сопла и поверхностью образца – 120 мм.

Образцы во втулках из УУКМ помещали в водоохлаждаемую державку, которую вводили в струю горелки после её выхода на рабочий режим.

Образцы взвешивали до и после испытаний, и под микроскопом исследовали морфологию их поверхностей.

### 3. Результаты исследования

#### 3.1. Результаты определения температурной зависимости удельной теплоемкости

Определение температурной зависимости удельной теплоемкости – функции  $c_p(T)$  – КК состава  $B_4C-SiC-B_6Si$  прибором ИТ-с-400 проводили на 5 образцах каждого состава (три измерения на каждом) в диапазоне температур  $40...440$  °С с шагом  $20$  °С. На основании полученного массива данных для каждого состава строили среднюю кривую  $c_p(T)$ , которую затем аппроксимировали полиномом второго порядка. Среднеквадратичная относительная погрешность аппроксимации составила  $1,7\%$  для состава № 1 и  $1,9\%$  – для состава № 2.

Расчет по правилу Ренью проводили по составу исходной шихты и составу с полностью прореагировавшими между собой кремнием и углеродом. Полученные значения УТ отличаются незначительно (не более  $1,5\%$ ), поэтому в качестве расчетного принималось их среднее значение.

На рис. 2 представлены температурные зависимости удельной теплоемкости КК обоих составов, определенные прибором ИТ-с-400 и расчетом по правилу Ренью, а также УТ всех её компонентов.

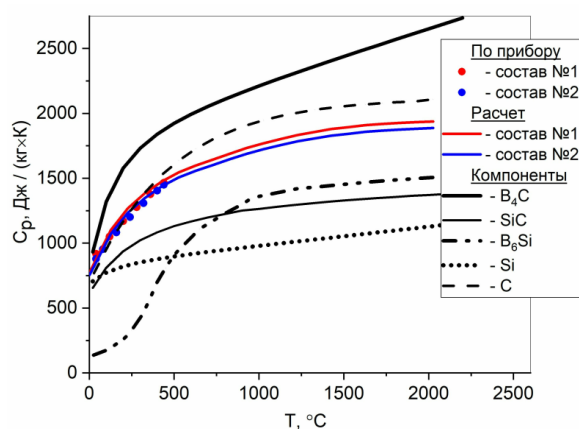


Рис. 2. Зависимость от температуры удельной теплоемкости конструкционной керамики системы  $B_4C-SiC-B_6Si$  и её компонентов

Результаты измерений УТ прибором ИТ-с-400 и расчета её в интервале  $40 - 440$  °С хорошо согласуются между собой: максимальное отклонение между ними не превышает  $62$  и  $54$  Дж/(кг·К), среднее квадратическое отклонение –  $46$  и  $37$  Дж/(кг·К) для составов № 1 и № 2, соответственно.

#### 3.2. Результаты определения температурной зависимости коэффициента теплопроводности

Экспериментально-расчетное определение температурной зависимости коэффициента тепло-

проводности КК  $B_4C-SiC-B_6Si$  методом решения ОЗТ проводили по трем температурным полям, полученным на образце 1.3 состава № 1 в трех экспериментах при различных темпах нагрева и достигаемой температуре горячей поверхности, определяемыми расстоянием между сварочной горелкой и поверхностью образца –  $200$  мм,  $160$  мм и  $120$  мм. На рис. 3 показаны первичные данные эксперимента № 1: записи показаний пирометров № 1 и № 2 (температуры горячей поверхности образца  $T_{hot1}$  и  $T_{hot2}$ ) и показания ТЭП (температуры тыльной поверхности образца  $T_{cold}$  и температур горячего и холодного теплоприемников  $T_{dat1}$  и  $T_{dat2}$ ), служащие основой температурного поля № 1 для дальнейшего расчета.

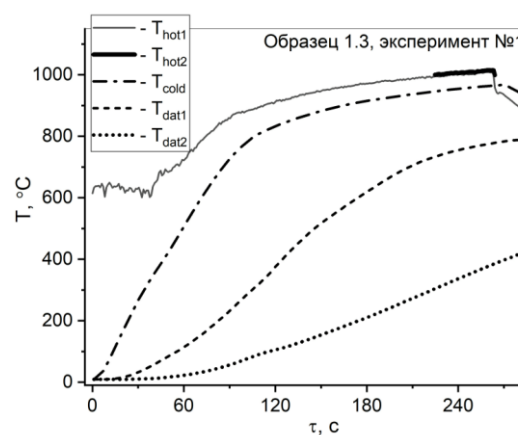


Рис. 3. Первичные данные эксперимента № 1 по определению температурного поля в образце 1.3

Коэффициент излучения определяли по значениям яркостной  $T_{hot1}$  и истинной  $T_{hot2}$  температур, записанных в эксперименте № 1 с 225-й секунды нагрева до его прекращения на 262-й секунде. Определенное значение коэффициента излучения составило  $\epsilon = 0,96 \pm 0,02$ , и оставалось неизменным в последующих экспериментах.

Достоверные значения яркостной температуры  $T_{hot1}$  начинаются с примерно  $750$  °С, когда исчезает влияние засветки факелом горелки, проявляющееся её колебаниями (в данном случае это 62-я секунда записи). Восстановленная истинная температура нагреваемой поверхности  $T_{hot\ exp}$  и сглаженная температура тыльной поверхности  $T_{cold\ exp}$  представляют собой температурное поле для дальнейшего расчета. По сглаженным температурам теплоприемников  $T_{dat1}$  и  $T_{dat2}$  рассчитывается тепловой поток с тыльной поверхности  $q'_{out}(t)$ . Взвешенное среднее квадратическое отклонение сглаженной температурной кривой  $T_{cold}(t)$  от экспериментальной во всех экспериментах не превышало  $3,8^\circ$ , температур  $T_{dat1}$  и  $T_{dat2}$  –  $3,0^\circ$  и  $2,1^\circ$ , соответственно.

На рис. 4 показаны исходные данные для расчета функции  $\lambda_{cp}(T)$ , полученные в трех экспериментах на образце 1.3: на рис. 4, а – температурные поля, на рис. 4, б – тепловой поток с тыльной поверхности образца  $q'_{out}(\tau)$ .

На рис. 5 приведена температурная зависимость КТ исследуемой КК (функция  $\lambda_{cp}(T)$ ), полученная усреднением функций  $\lambda_i(T)$ , рассчитанных для всех трех полей.

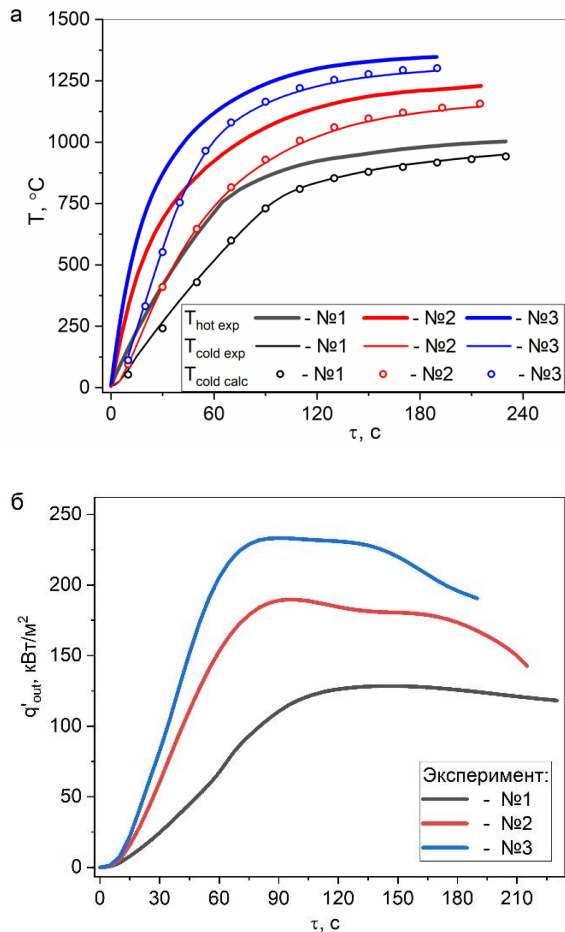


Рис. 4. Исходные данные для расчета функции  $\lambda_{cp}(T)$ : а – температурные поля в образце; б – тепловые потоки с его тыльной поверхности

Взвешенное среднее квадратическое отклонение рассчитанных по функции  $\lambda_{cp}(T)$  значений температуры  $T_{cold\ calc}(\tau)$  тыльной поверхности образца, показанных на рис. 4, а, от экспериментальных по всем трем полям составляет 7,6 °C, максимальное отклонение – 17,2 °C.

Источниками погрешности определения функции  $\lambda_{cp}(T)$  являются погрешности измерения температур, сглаживания и аппроксимации их кривых и моделирования тепловых потерь с холодного теплоприемника. Анализ погрешностей показывает, что в диапазоне температур 0 °C – 700 °C точность определения функции  $\lambda_{cp}(T)$  составляет  $\pm 0,2$  Вт/(м·К), в

диапазоне 700 °C – 1100 °C –  $\pm 0,5$  Вт/(м·К), выше 1100 °C –  $\pm 1,2$  Вт/(м·К).

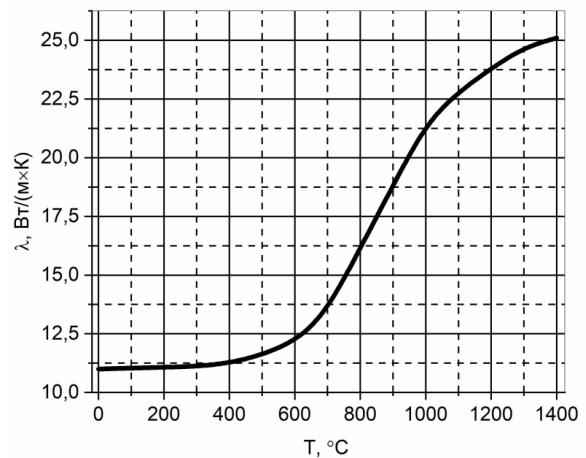


Рис. 5. Результаты расчета температурной зависимости коэффициента теплопроводности конструкционной керамики системы  $B_4C-SiC-B_6Si$

### 3.3. Результаты определения жаростойкости в окислительной среде факела кислородной сварочной горелки при температуре до 1400 °C

Определение жаростойкости исследуемой КК в окислительной среде факела кислородной сварочной горелки при температуре поверхности 1400 °C проводили на двух образцах (3.1 и 3.2) состава № 1 и двух образцах (4.1 и 4.2) состава № 2.

В процессе испытаний температура поверхности в основном выдерживается в диапазоне 1400 °C  $\pm 10$  °C, и практически полностью укладывается в диапазон 1400  $\pm 20$  °C, за исключением редких кратковременных пульсаций, являющихся следствием ручного регулирования режима работы горелки.

Результаты испытаний приведены на рис. 6, на котором показана относительная потеря массы образца в процессе нагрева

$$\delta_{\Sigma i} = ((M_0 - \Delta M_{\Sigma i}) / M_0) \cdot 100 \%,$$

где  $M_0$  – начальная масса образца;  $\Delta M_{\Sigma i}$  – суммарная потеря массы после  $i$ -того цикла нагрева.

Как видно из рис. 6 в течение первых 30 минут нагрева происходит интенсивный унос массы, затем скорость уноса снижается примерно вдвое и далее до конца испытаний остается постоянной.

После двух часов нагрева средние по двум испытанным образцам каждого состава значения массового уноса КК составов № 1 и № 2 составляют 2,1 % и 1,4 %, соответственно. После трех часов нагрева массовый унос образцов 3.1 и 4.1 составляет 2,7 % и 1,7 %, соответственно. Таким образом, ско-

рость массового уноса КК состава № 1 примерно в 1,5 раза превышает скорость уноса КК состава № 2.

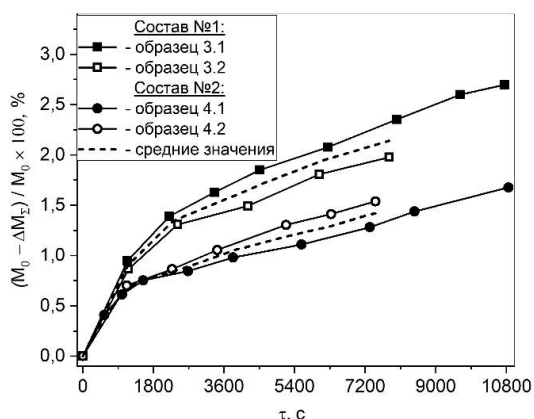


Рис. 6. Относительная потеря масса образцами КК системы  $V_4C-SiC-B_6Si$  составов № 1 и № 2 в процессе испытаний в факеле сварочной горелки при температуре поверхности  $1400^\circ C$

Интенсивность первоначального уноса массы вызвана выходом с нижней поверхности образца части его материала в виде жидких капель эвтектики  $Si + SiC$ , застывающих при охлаждении в форме сферических капель угольно-черного цвета с зеркальным блеском, характерным для плавленного кремния (рис. 7). После каждого цикла нагрева перед взвешиванием образца эти образования удалялись ножом, после чего поверхность зачищалась тонкой шлифовальной бумагой.



Рис. 7. Внешний вид тыльной стороны образца 3.1 КК состава № 1 после первого цикла нагрева при температуре поверхности  $1400^\circ C$

На рис. 8 показан внешний вид горячей и тыльной поверхностей образца 3.1 состава № 1 после трех часов испытаний в окислительном пламени кислородной сварочной горелки при температуре поверхности  $1400^\circ C$ . После каждого последующего

цикла нагрева количество выделяющейся эвтектики уменьшается, капли становятся всё мельче, теряют округлую форму, превращаясь в бугорки, трудно поддающиеся удалению, и постепенно занимают всю тыльную поверхность образца. При этом изменяется её морфология, первоначально гладкая поверхность приобретает ярко выраженную шероховатость.

Внешний вид нагреваемых поверхностей образцов обоих составов на протяжении первого часа нагрева практически не меняется, лишь его глянцевый блеск постепенно становится матовым. В процессе дальнейшего нагрева шероховатость обеих поверхностей все более увеличивается, они становятся всё менее отличимы друг от друга.

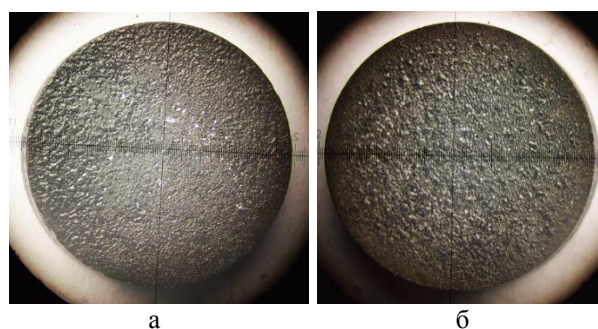


Рис. 8. Внешний вид образца 3.1 после трех часов испытаний в факеле сварочной горелки при температуре поверхности  $1400^\circ C$ : а – нагреваемая сторона; б – тыльная сторона

После трех часов испытаний внешний вид как нагреваемых, так и тыльных поверхностей образцов обоих составов практически идентичен. Поверхности сохраняют черный цвет, светлые следы окисления отсутствуют (возможными конденсированными оксидами в этой системе являются диоксид кремния  $SiO_2$  и сесквиоксид бора  $B_2O_3$ , имеющие светлый цвет). Видимые на фотографиях мелкие светлые участки поверхности являются бликами на зеркальных гранях её неровностей, подобными бликам на поверхностях капель на рис. 7.

### 3.4. Результаты испытаний на термоэрозионную стойкость в сверхзвуковом потоке продуктов сгорания при температурах поверхности $1400^\circ C$

На термоэрозионную стойкость в сверхзвуковом потоке продуктов сгорания при температуре поверхности  $1400^\circ C$  были испытаны образцы из КК системы  $V_4C-SiC-B_6Si$  – образцы 1.4 (состав № 1) и 2.4 (состав № 2). Оба образца испытывались в шести циклах нагрева по пять минут каждый.

Между циклами образцы охлаждали до комнатной температуры, и проводили визуальный

осмотр их нагреваемой поверхности. После испытанных образцы были взвешены и исследованы под микроскопом.

Унос массы образца 1.4 состава № 1 составил 44,7 мг (0,93 % от исходной массы), образца 2.4 состава № 2 – 35,4 мг (0,74 %), что ниже значений уноса, прогнозируемых по результатам испытаний на жаростойкость в пламени сварочной горелки (1,15 % и 0,79 % по средним кривым на рис. 6). Это может быть вызвано тем, что очистку поверхности от выделений между циклами не проводили, и это препятствовало выходу расплава эвтектики Si-SiC. После первых двух циклов нагрева нагреваемые поверхности обоих образцов не имели видимых изменений, после этого наблюдалась потеря их глянцевого блеска и постепенное увеличение шероховатости. На рис. 9 показан внешний вид нагреваемой поверхности образца 1.4 после испытаний.

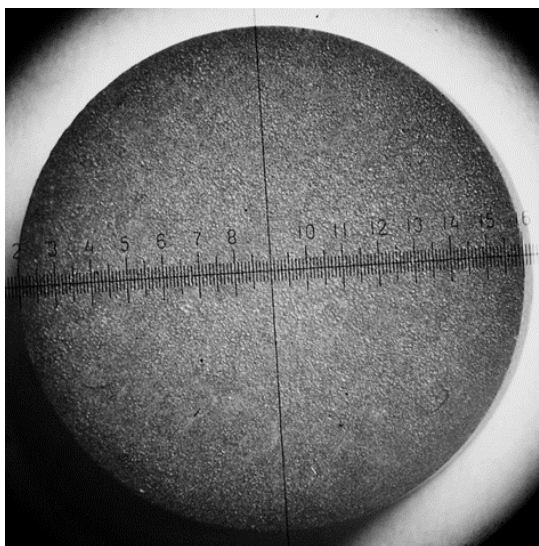


Рис. 9. Внешний вид нагреваемой поверхности образца 1.4 после 30-ти минут испытаний в сверхзвуковом потоке при температуре поверхности 1400 °С

### Заключение

Температурная зависимость удельной теплоемкости конструкционной керамики системы  $V_4C-SiC-V_6Si$  составов № 1 и № 2 определена в диапазоне температур 60 °С – 440 °С измерениями на приборе ИТ-с-400 и расчетом – в диапазоне 0 °С – 2000 °С. Значения удельной теплоемкости КК состава № 1 во всем диапазоне температур превышают значения удельной теплоемкости КК состава № 2 на  $2,7 \pm 0,1$  %. Результаты измерений и расчета хорошо согласуются между собой.

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности КК состава № 1 в диапазоне температур 0 °С – 1400 °С определена методом реше-

ния обратной задачи теплопроводности на компьютерной модели на основании экспериментальных данных (температурных полей), полученных в условиях одностороннего нагрева образцов в пламени кислород-пропановой сварочной горелки. В диапазоне температур 0 °С – 600 °С коэффициент теплопроводности повышается от  $11,0 \pm 0,2$  Вт/(м·К) до  $12,1 \pm 0,2$  Вт/(м·К), в диапазоне температур 600 °С – 1000 °С резко возрастает до значения  $21,5 \pm 0,5$  Вт/(м·К), а при 1400 °С – до  $25,1 \pm 1,2$  Вт/(м·К).

Коэффициент излучения исследуемой КК в диапазоне длин волн  $\lambda = 1,45 \dots 1,8$  мкм при температурах более 1000 °С составляет  $\epsilon = 0,96 \pm 0,02$ .

Определена жаростойкость КК обоих составов в окислительной среде факела кислородной сварочной горелки при температуре поверхности 1400 °С и суммарном времени воздействия три часа. После двух часов нагрева средние по двум испытанным образцам составов № 1 и № 2 значения массового уноса составляют 2,1 % и 1,4 %, соответственно. После трех часов нагрева массовый унос образцов 3.1 и 4.1 составляет 2,7 % и 1,7 %, соответственно. Таким образом, скорость массового уноса КК состава № 1 примерно в 1,5 раза превышает скорость уноса КК состава № 2.

В первый час нагрева потеря массы, исследуемой КК, определяется выделением с нижней стороны образца каплей жидкой фазы, образованной предположительно эвтектикой Si + 0,75 % (ат.) SiC.

После трех часов нагрева в окислительном пламени кислородной горелки при температуре поверхности 1400 °С на поверхностях образцов КК обоих составов следы окисления отсутствуют, их цвет остается черным, изменения внешнего вида поверхностей проявляются в увеличении их шероховатости.

Результаты испытаний КК обоих составов на термоэрозионную стойкость в сверхзвуковом потоке продуктов сгорания при температуре поверхности 1400 °С на протяжении 30 минут (6 циклов по 5 минут каждый) полностью согласуются с результатами испытаний на жаростойкость в пламени кислородной сварочной горелки: следы окисления на поверхности испытанных образцов 1.4 и 2.4 отсутствуют, её черный цвет сохраняется, появляется визуально заметная шероховатость. Унос массы образцов составов № 1 и № 2 составил 44,7 мг (0,93 % от исходной массы) и 35,4 мг (0,74 %), соответственно.

Испытанная конструкционная керамика системы  $V_4C-SiC-V_6Si$  обоих составов обладает низкой плотностью ( $2,7$  г/см<sup>3</sup>), относительно высокой теплопроводностью (более 21 Вт/(м·К) при температурах выше 1000 °С), исключительно высоким и стабильным коэффициентом излучения, высокой жаростойкостью и термоэрозионной стойкостью к воз-



действию окислительного высокоскоростного газового потока при температуре поверхности 1400 °С. Из представленных составов КК состав № 2 в этих условиях обладает примерно в полтора раза меньшей скоростью уноса массы. Эта комбинация свойств делает КК состава В<sub>4</sub>С-SiC-B<sub>6</sub>Si перспективным объектом дальнейших исследований для применения в качестве высокотемпературного конструкционного материала аэрокосмической техники.

### Литература

1. *Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (Обзор) [Электронный ресурс] / О. Ю. Сорокин, Д. В. Гращенков и др. // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». – № 6. – 2014. – Режим доступа: [http://viam-works.ru/ru/articles?art\\_id=675](http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=675). – 12.05.2020.*

2. Linstrom, P. J. *The NIST Chemistry WebBook: A Chemical Data Resource on the Internet [Text] / P. J. Linstrom, W. C. Mallard // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2001. – Vol. 46. – P. 1059-1063.*

3. *Inuence of gamma irradiation on the surface morphology. XRD and thermophysical properties of silicide hexaboride [Text] / M. N. Mirzayev. R. N. Mehdiyeva. R. G. Garibov et all // Modern Physics Letters*

*B. – 2018. – Vol. 32, No. 14. – 9 p. DOI: 10.1142/S0217984918501518.*

4. Pryor, R. W. *Multiphysics Modeling Using Comsol V. 4: A First Principles Approach [Text] / R. W. Pryor // Mercury Learning & Information. – HAR/DVD edition, 2011. – 700 p.*

### References

1. Sorokin, O. Yu. Grashchenkov, D. V. *Keramicheskiye kompozitsionnyye materialy s vysokoy okislitel'noy stoykost'yu dlya perspektivnykh letatel'nykh apparatov (Obzor) [Ceramic composite materials with high oxidation resistance for the novel aircrafts]. 2014, no. 6. Available at: [http://viam-works.ru/ru/articles?art\\_id=675](http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=675) (accessed 10.05.2020).*

2. Linstrom, P. J., Mallard, W. C. *The NIST Chemistry WebBook: A Chemical Data Resource on the Internet. Journal of Chemical and Engineering Data, 2001, vol. 46, pp. 1059-1063.*

3. Mirzayev, M. N. Mehdiyeva, R. N. Garibov, R. G., Ismayilova, N. A., Jabarov, S. H. *Inuence of gamma irradiation on the surface morphology. XRD and thermophysical properties of silicide hexaboride, Modern Physics Letters B, 2018, vol. 32, no. 14. 9 p. DOI: 10.1142/S0217984918501518.*

4. Pryor, R. W. *Multiphysics Modeling Using Comsol V. 4: A First Principles Approach. Mercury Learning & Information, HAR/DVD edition, 2011. 700 p.*

*Поступила в редакцию 20.06.2020, рассмотрена на редколлегии 15.08.2020*

### ТЕПЛОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І ТЕРМОЕРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ КЕРАМІЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ КАРБІДУ БОРУ

*Ю. І. Євдокименко, І. О. Гусарова, Г. О. Фролов, В. М. Кисіль, С. В. Бучаков*

Проведено дослідження теплофізичних характеристик, жаростійкості і термоерозійної стійкості високотемпературної конструкційної кераміки (КК), розробленої в НТУУ "Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського" під керівництвом член-кореспондента НАН України, професора П. І. Лободи і призначеної для застосування в аерокосмічній техніці, зокрема - для виготовлення аеродинамічних поверхонь багаторазових гіперзвукових літальних апаратів і теплонапружених елементів газодинамічних трактів їх двигунів. Були досліджені зразки КК системи В<sub>4</sub>С-SiC-B<sub>6</sub>Si двох складів (№1 і №2), що відрізняються масовим вмістом компонентів вихідної шихти. Були визначені температурні залежності питомої теплоємності і коефіцієнта теплопровідності КК, коефіцієнт випромінювання, жаростійкість в окислювальному середовищі і термоерозійна стійкість в надзвуковому потоці продуктів згоряння повітряно-газової паливної суміші. Температурну залежність питомої теплоємності визначали приладом ІТ-с-400 (в діапазоні 40 °С - 440 °С) і розрахунковим шляхом за температурними залежностями питомої теплоємності компонентів системи відповідно до правила Реньо (до 2100 °С). Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності КК складу №1 визначена методом розв'язання оберненої задачі теплопровідності на комп'ютерній моделі на підставі експериментальних даних (температурних полів і теплових потоків з тильного боку зразка), отриманих в умовах одностороннього нагріву відновлювальним полум'ям пропан-кисневого зварювального пальника. Коефіцієнт теплопровідності КК складу №1 зростає від 11 Вт/(м·К) при 20 °С до 25 Вт/(м·К) при 1400 °С. Її коефіцієнт випромінювання в діапазоні температурі 1000 °С - 1400 °С становить  $\epsilon = 0,96 \pm 0,02$ . При дослідженнях жаростійкості КК обох складів в окислювальному полум'яні кисневого зварювального пальника при температурі поверхні 1400 °С після двох годин нагрівання середні по двом випробуваним зразкам складів №1 і №2 значення масового виносу становлять 2,1 % і 1,4 %, відповідно (при товщині зразка 4 мм). Випробування в надзвуковому потоці продуктів згоряння при тій же температурі поверхні підтверджують високу стійкість матеріалу до термоерозійного впливу окислювального середовища - зміна морфології поверхні зразка після шести п'ятихвилинних циклів нагріву виявлялося лише збільшенням її шорсткості без видимих ознак окислення. Високі теплопровідність, жаро- і термоерозійна стійкість, коефіцієнт випромінювання дослідженої

КК при температурі 1400 °С в поєднанні з низькою щільністю (2,7 г/см<sup>3</sup>) роблять перспективним її застосування в якості високотемпературного конструкційного матеріалу аерокосмічної техніки.

**Ключові слова:** конструкційна кераміка; система B<sub>4</sub>C-SiC-B<sub>6</sub>Si; теплофізичні характеристики; високо-температурні випробування; жаростійкість; стійкість до термоерозійної дії.

### ТHERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS AND THERMOEROSION RESISTANCE OF CERAMIC MATERIAL BASED ON BORON CARBIDE

*Yu. Evdokimenko, I. Gusarova, G. Frolov, V. Kisel, S. Butchakov*

A study of the thermophysical characteristics, heat resistance, and thermal erosion resistance of high-temperature structural ceramics (SC), which was developed at NTUU "I. Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" under the supervision of Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Professor P. I. Loboda was made. This high-temperature structural ceramics is intended for use in aerospace engineering, in particular - for the manufacture of aerodynamic surfaces of reusable hypersonic aircraft and heat-stressed elements of the gas-dynamic paths of their engines. The samples of B<sub>4</sub>C-SiC-B<sub>6</sub>Si ceramics of two compositions (No. 1 and No. 2) were studied, which differ in the mass content of the initial components. Temperature dependences of the specific heat and thermal conductivity of the spacecraft, radiation coefficient, heat resistance in an oxidizing environment, and the thermal erosion resistance in supersonic flow of combustion products of an air-kerosene fuel mixture were determined. The temperature dependence of the specific heat was determined using an IT-c-400 instrument (in the range of 40 °C ... 440 °C) and by the calculation of the temperature dependences of the specific heat capacity of the system components following the Reno rule (up to 2100 °C). The temperature dependence of the thermal conductivity coefficient of the SC of composition No. 1 was determined by solving the inverse heat conduction problem on a computer model based on experimental data. Temperature fields and heat fluxes were obtained under conditions of one-sided heat-ing with a reducing flame of a propane-oxygen welding burner. The thermal conductivity coefficient of SC composition No. 1 increases from 11 W/(m×K) at 20 °C to 25 W/(m×K) at 1400 °C. Its radiation coefficient in the temperature range 1000 °C ... 1400 °C is  $\epsilon = 0.96 \pm 0.02$ . Heat resistance of SC of both compositions in the oxidizing flame of an oxygen welding burner at a surface temperature of 1400 °C has demonstrated that after two hours of heating, the average values of mass ablation for the two tested samples of compositions №1 and №2 respectively 2.1% and 1.4% (a sample thickness of 4 mm). Tests in the supersonic flow of combustion products at the same surface temperature confirm the high resistance of the material to thermoerosion in the oxidizing medium. The change in the morphology of the heated surface of the sample after six five-minute heating cycles was manifested only by an increase in its roughness without visible oxidation. High thermal conductivity, heat and thermoerosion resistance, radiation coefficient of the studied SC at a temperature of 1400 °C in combination with low density (2.7 g / cm<sup>3</sup>) make this high-temperature structural material of aerospace technology promising for use.

**Keywords:** structural ceramics; B<sub>4</sub>C-SiC-B<sub>6</sub>Si system; thermophysical characteristics; high temperature tests; heat resistance; resistance to thermoerosive action.

**Евдокименко Юрий Игоревич** – науч. сотр., Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина.

**Гусарова Ирина Александровна** – канд. техн. наук, нач. отд., Государственное предприятие КБ «Южное», Днепр, Украина.

**Фролов Геннадий Александрович** – д-р техн. наук, зав. отд., Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина.

**Кисель Вячеслав Михайлович** – ст. науч. сотр., Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина.

**Бучаков Сергей Васильевич** – мл. науч. сотр., Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина.

**Yuri Yevdokimenko** – researcher of Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine, e-mail: yevd@meta.ua, ORCID Author ID: 0000-0002-3344-798X.

**Irina Gusarova** – candidate of technical sciences, head of department of Yuzhnoye State Design Office named after M. K. Yangel, e-mail: iragusarova58@gmail.com, ORCID Author ID: 0000-0002-6117-6953.

**Gannadii Frolov** – doctor of technical sciences, head of department of Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine, e-mail: g\_frolov@ukr.net, ORCID Author ID: 0000-0001-7045-310X; Scopus Author ID: 7006474853, [https://scholar.google.com/citations?user=oxKC\\_dcAAAAJ](https://scholar.google.com/citations?user=oxKC_dcAAAAJ)

**Viacheslav Kysil** – senior researcher of Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine, e-mail: vyacheslav.kysil@gmail.com, ORCID Author ID: 0000-0002-5762-9227.

**Sergiy Butchakov** – junior researcher of Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine, e-mail: buchakovff.s@gmail.com, ORCID Author ID: 0000-0002-5117-4823.