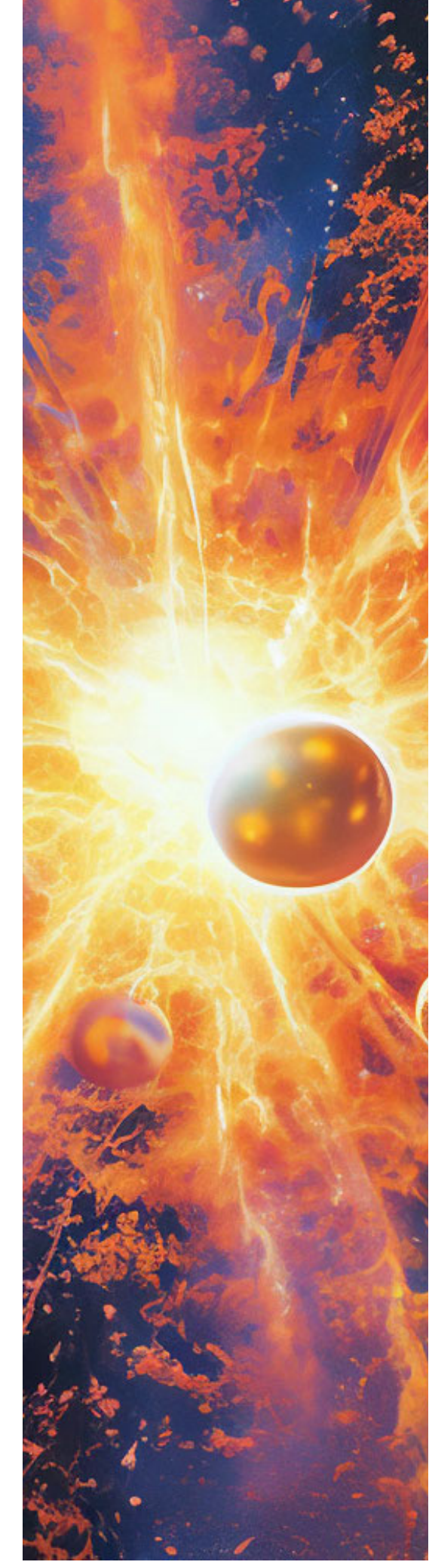




Горячие материи холодного космоса:

Опыт изготовления и тестирования отечественных теплозащитных материалов

Один из барьеров на пути человека в космос связан с необходимостью преодоления большого нагрева поверхности возвращаемого на Землю корабля, движущегося с высокой скоростью в плотных слоях атмосферы. Значительная часть его кинетической энергии за счет торможения и адиабатического сжатия воздуха переходит в тепловую. Для спускаемого летательного аппарата (ЛА) массой около 3 т, как у классического «Союз ТМА-М», она составляет около 10^{10} Дж. При массе тепловой защиты в 15–20% от массы ЛА оценка для разогрева материала даже при его равномерном нагреве дает несколько тысяч градусов. Нужен технический барьер, охраняющий человека внутри от такого экстремального теплового потока. С этой проблемой столкнулись и при создании высокоскоростных самолетов, но для космических аппаратов она стояла особенно остро и все еще не может считаться окончательно решенной. В авиационной технике большой потенциал охлаждения поверхности, контактирующей с высокоскоростным воздушным потоком,

связан с возможностью прокачки топлива через соответствующие конструкции. При этом активное охлаждение требует сложных контуров подачи и отвода жидкости, что заметно увеличивает массу аппарата. У космических кораблей такого запаса топлива нет, особенно на стадии спуска, поэтому приходится работать преимущественно с пассивными системами охлаждения и с пассивной тепловой защитой, всевозможные варианты которой реализовывались на разных этапах развития техники. В большинстве случаев это подразумевает комбинацию физических механизмов, таких как низкая теплопроводность, абляция и т.д. Первыми проблему защиты от аэродинамических тепловых нагрузок при входе в атмосферу решили советские инженеры, которые на головной части ракеты Р5-М С.П. Королева применили абляционное покрытие на основе асботекстолита [1, 2]. Затем на протяжении многих лет с этой целью на баллистических ракетах и спускаемых космических аппаратах присутствовали аблирующие теплозащитные

покрытия с полимерной матрицей [3]. Так, например, еще в начале 1990-х гг. в НАСА был представлен и до настоящего времени применяется композиционный материал на основе пористого углерода и фенолформальдегидной смолы PICA (Phenolic Impregnated Carbon Ablators) [4].

Изменение концепции космических аппаратов в сторону их многоразового использования модифицировало и требования к теплозащитным материалам (ТЗМ). По сравнению со спускаемыми кораблями капсульных схем («Союз») траектория спуска многоразовых (Space Shuttle и «Буран») более плавная, но за счет аэродинамического торможения отдельные участки поверхности носового обтекателя и передней кромки крыла могут нагреваться до 1900 К. Для многократной эксплуатации (до 100 полетов) оболочки обтекателя и передних кромок крыла изготавливались из углерод-углеродных композиционных составов, а большая часть поверхности аппарата была покрыта плитками из спеченных волокон кварцевого стекла с максимальной рабочей температурой около 1500 К [5–8]. Их теплозащитный эффект связан с низкой теплопроводностью и высокой теплостойкостью. Тихой революцией в этой области был материал ТЗМК теплозащиты «Бурана», где советские ученые и инженеры добились не просто производства плиток из оксидных волокон микронного диаметра, но, в отличие от американского аналога, обеспечили сеть механических связей между данными волокнами (рис. 1). Это повышало механическую прочность и делало материалы устойчивее к многократным нагрузкам [7]. Отметим, что испы-

тания ТЗМК в свое время выполнялись и на плазматронных стендах Института тепло- и массообмена. Эксплуатация систем Space Shuttle показала, что на их эффективность критическим образом влияло обслуживание функционально неразрушаемой плиточной тепловой защиты, имеющей площадь около 1000 м² и требующей после каждого полета только на осмотр и восстановительный ремонт около 40 тыс. человеко-часов [7]. В конечном счете все еще относительно низкие механическая прочность плиток из спеченных волокон кварцевого стекла и температура эксплуатации стали причинами поиска и совершенствования альтернативных вариантов тепловой защиты для многоразовых космических систем нового поколения.

Важные требования к таким материалам – высокая температура плавления (сублимации), стойкость к тепловому удару и низкая плотность. Именно такое сочетание встречается редко и требует специальных подходов. Тугоплавкие металлы, потенциально пригодные для подобных задач, характеризуются очень высокой плотностью, превышающей такую даже у железа в полтора-два раза. Керамические материалы, которые работоспособны при тем-

пературах 2000 К и выше, в большинстве своем достаточно хрупки, плохо переносят вибрации, трудно поддаются механической обработке, а многие из них еще и не выдерживают теплового удара, когда скорость нагрева поверхности составляет несколько десятков градусов в секунду.

В последние годы проблема поиска новых ТЗМ получила новый импульс в связи с развитием гиперзвуковых ЛА и аппаратов типа SpaceLiner. При этом материалы должны быть устойчивы уже до 2000 К, выдерживать высокие знакопеременные силовые нагрузки, а также обладать химической и эрозионной стойкостью. На наш взгляд, принципиальная разница между двумя упомянутыми проблемами и соответствующими материалами состоит в том, что для спускаемых объектов характерное время воздействия экстремальных тепловых нагрузок составляет несколько минут, а для современных аппаратов, долгое время перемещающихся в плотных слоях атмосферы, оно выше на порядок и может достигать нескольких десятков минут. Эта разница обуславливает и новые требования. Так, например, традиционная основа для теплозащиты – углеродный материал –

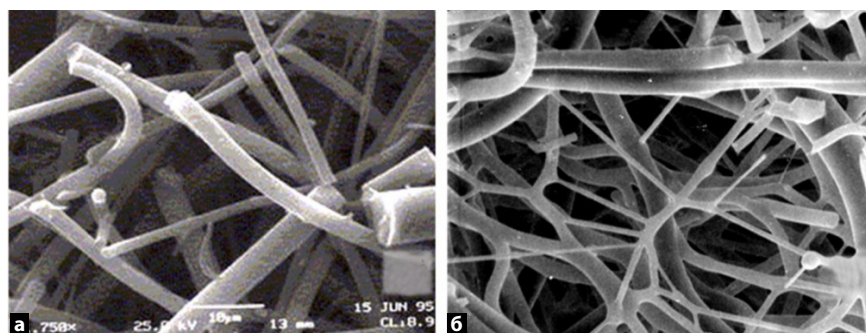


Рис. 1. Сравнение микроструктуры материалов легковесных керамических теплозащитных покрытий: а – Li-900 плотностью 144 кг/м³ (Space Shuttle, США), б – ТЗМК-10 плотностью 150 кг/м³ («Буран», СССР) [7, 8]

не способна длительное время выдерживать воздействие высоких температур в окислительной атмосфере [10].

Важно отметить существенную особенность эксплуатации материалов при экстремальных тепловых нагрузках, вызванных аэродинамическим нагревом в высокоскоростных потоках воздуха. Катализируемые поверхностью реакции рекомбинации могут увеличить локальные тепловые потоки в несколько раз в условиях входа космического аппарата в атмосферу Земли [11]. С этой точки зрения знание для конкретных материалов параметров процесса рекомбинации, катализируемой поверхностью в высокоэнтальпийных газовых потоках, является критически важным для создания современных теплозащитных материалов.

Основу для их нового поколения составляют карбиды, нитриды и бориды переходных металлов IV–V групп периодической системы. Эти соединения обладают наибольшей величиной температуры плавления и твердости, имеют достаточно широкую область гомогенности и в меньшей степени подвержены влиянию окислительных атмосфер. Отметим, что большинство жаропрочных материалов с температурой плавления выше 2700 °C характеризуется плотностью от 5 г/см³ (TiC, 4,94 г/см³, 3100 °C) и выше [12]. Только карбид кремния при плотности 3,2 г/см³ термодинамически стоек в твердом виде до 2820 °C. При этом наиболее тугоплавкие соединения, такие как карбид гафния HfC (12,76 г/см³, ~3900 °C), карбид тантала TaC (14,50 г/см³, ~3880 °C) и наиболее тугоплавкий из элементов – вольфрам W (19,25 г/см³, 3422 °C), проигрывают карбиду кремния в 4–6 раз с точки зрения плот-

ности и могут рассматриваться только как материалы для покрытий, которые в том числе снижают каталитическую активность теплозащитной поверхности.

По описанным выше причинам в последнее время в качестве перспективного материала для тепловой защиты рассматривается карбидокремниевая керамика [13–15]. Отметим, что уже в начале 1970-х гг. она использовалась в качестве ТЗМ для конструкций МГД-генератора [16]. Важно, что создавать и тестировать прототипы таких материалов впервые в отечественной практике начали в ИТМО [17], благодаря как существующей научно-технической школе, так и новым изысканиям, нацеленным на создание и обработку карбидокремниевой керамики различного функционального назначения.

Важный аспект применения карбида кремния в качестве ТЗМ – поиск механизмов и методов подавления его каталитической активности в высокоэнтальпийных газовых потоках. Так, было установлено, что при прогреве поверхности образцов из этого материала до 1700 К в потоке воздушной или азотной плазмы температура лицевой поверхности скачкообразно увеличивается до 2500 К [18]. Это объясняется потерей поверхностной защитной пленки из диоксида кремния, образующейся там изначально за счет окисления SiC при изготовлении образцов, и кратным увеличением теплового потока, обусловленного химическими реакциями [18].

Таким образом, краугольным камнем карбидокремниевых керамик является высокая каталитическая активность в высокоэнтальпийных воздушных потоках, а основным методом ее подавления – термобарьерные пленки,

в частности из диоксида кремния, на поверхности таких материалов. Судя по литературным источникам, большинство образцов карбидокремниевой керамики, тестируемых в качестве ТЗМ, получают методом самоспекания (self-sintered ceramics, self-bonded ceramics), когда происходит нагрев до температуры, близкой к температуре плавления самого карбида кремния. В этом случае в керамике отсутствует свободный кремний. Коллективом авторов данной работы была усовершенствована технология реакционного спекания для получения на основе порошковых материалов высококачественной карбидокремниевой керамики типа Si/SiC (reaction bonded – RB SiC) [19, 20], особенность которой – в использовании данного процесса с добавлением существенного количества кремния (10–20 об.%), плотно заполняющего пористое пространство карбидокремниевой матрицы. Технологическая схема получения состава позволяет при необходимости увеличить количество свободного кремния до 30–40%. Была сформулирована и экспериментально проверена идея эффективности применения разработки для наружного слоя композитной теплозащиты. В отличие от большинства трудов по данной тематике, акцент сделан не только на термостойкости материала, но и на частичном поглощении им теплового потока за счет фазовых переходов плавления и испарения соединения, заполняющего пористое пространство карбидокремниевой матрицы [21]. Материал также имеет более низкую каталитическую активность, связанную с образованием на его поверхности большого количества диоксида кремния за счет его плавления и окисления (в окислительной среде). Отметим, что в данном

случае тугоплавкая матрица SiC ($T_{пл}=2820\text{ }^{\circ}\text{C}$) обеспечивает механическую прочность и стабильность геометрии изделия, а плавление ($T_{пл}=1415\text{ }^{\circ}\text{C}$) и испарение ($T_{кип}=2350\text{ }^{\circ}\text{C}$) кремния отвечают за поглощение части тепловой энергии. Материал с похожим принципом действия известен – это псевдосплав вольфрам-медь [22], но его плотность выше в 5,5 раза.

Технология изготовления материала RB SiC, которым заполняются поры карбидокремниевой матрицы, позволяет путем повторной высокотемпературной обработки в вакууме удалить (испарить) свободный кремний из порового пространства и после этого пропитать образец другим, относительно легкоплавким составом. Возможно, что найдется тот, который за счет фазовых переходов плавления и испарения позволит поглотить наибольшее количество тепловой энергии. В качестве критериев отбора таких материалов можно рассматривать температуры плавления и испарения, а также их плотность. Для использования в составе теплозащитного композита темпе-

ратура плавления не должна быть слишком низкой ($T_{пл}\geq 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). С другой стороны, температура кипения материала-заполнителя должна быть ниже температуры распада тугоплавкой карбидокремниевой матрицы $T_{кип} < 2820\text{ }^{\circ}\text{C}$. На основании описанных выше критериев было отобрано 5 подходящих заполнителей – кремний, хром, марганец, никель и медь. Ванадий, иттрий, кобальт, железо, бериллий, скандий были исключены по причине высокой температуры кипения. Алюминий, магний, серебро не подошли из-за низких температур плавления. Анализ показал, что кремний оптимален для заполнения пор. Его плавление и испарение при прочих равных условиях при 30%-ной пористости карбидокремниевой матрицы позволяют поглотить наибольшее количество тепловой энергии. При этом средняя плотность композита уменьшается на 8% при заполнении пор кремнием, в то время как для других вариантов она увеличивается на 35–50%. Испытания на плазме в условиях тепловой нагрузки до 7 МВт/м^2 показали хорошую стойкость образца к температу-

рам выше $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и к скоростям нагрева порядка 70 К/с (рис. 2а). Скорость уноса материала заметно ниже, чем даже у псевдосплава вольфрам-медь, испытанного в аналогичных условиях. Микроструктурный анализ шлифов полностью подтвердил гипотезу о плавлении и испарении кремния из порового пространства и частичном поглощении тепла высокоэнтальпийного газового потока за счет фазовых переходов (рис. 2б).

Еще одним разработанным и испытанным объектом стал керамоматричный композит C/Si/SiC на основе силицированной многослойной углеродной ткани (рис. 2в), представляющий собой склейку из нескольких ее плотных слоев, изготовленную на основе ПАН-волокна. Было протестировано несколько вариантов. Лучший результат по механическим свойствам конечного продукта показало связующее на основе фенолформальдегидной смолы (бакелитовый лак ЛБС-1). Такой тип материала видится нам наиболее перспективным с точки зрения создания тонкостенных и легковесных теплозащитных конструкций, поскольку его плотность – всего $1,9\text{ г/см}^3$, а коэффициент теплопроводности ниже в 40–50 раз, чем у карбидокремниевой керамики, полученной на основе порошкового сырья.

Дальнейшим развитием темы ТЗМ стало создание образцов, полученных прессованием и спеканием измельченных углеродных волокон, силицированных предварительно в парах кремния (рис. 2г). Такой материал занимает промежуточное положение между полученным по порошковой технологии и на базе многослойной углеткани.

Существует немало вопросов, связанных как с разработкой крупноразмерных конструкций

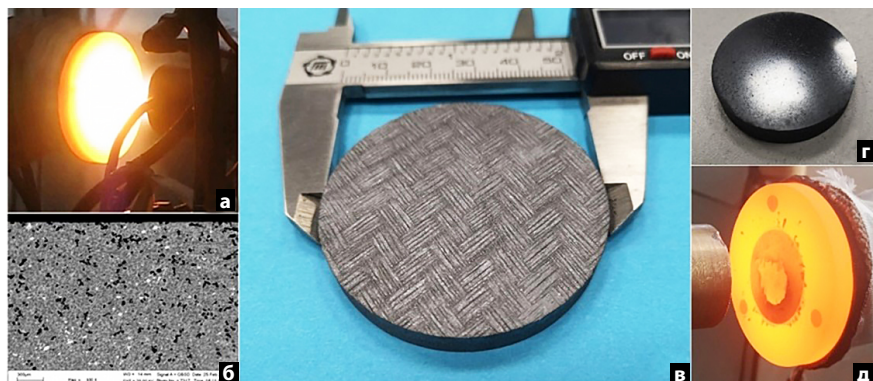


Рис. 2. Изготовленные образцы материалов на основе силицированной углеткани (в) и силицированных углеродных волокон (г), процесс их тестирования на плазмотронном стенде (а, д) и подтверждение удаления кремния из порового пространства карбидокремниевой керамики после тепловых испытаний (микрошлиф поперечного сечения образца, серые области – карбид кремния, черные – пустые поры, светло-серые – поры, заполненные кремнием) (б)

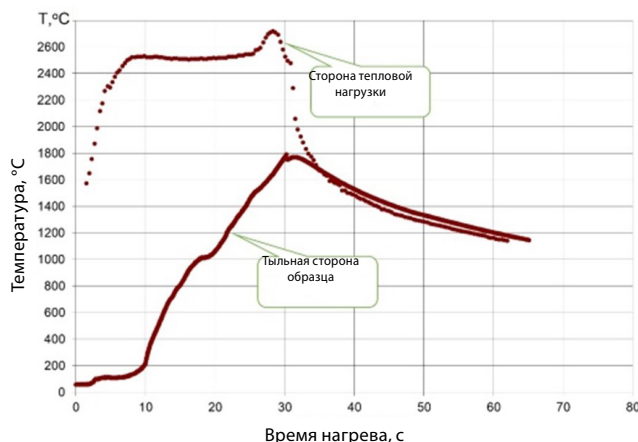


Рис. 3. Результаты измерения температуры на поверхности образца материала из силицированной углеткани при плазматронных испытаниях

из полученных материалов, так и с улучшением всего комплекса их свойств. Однако результаты все-таки надежду на развитие данной тематики в рамках деятельности отечественных исследовательских команд.

Авторы выражают благодарность кандидату технических наук В.В. Чупрасову и кандидату технических наук М.С. Третьяку, которые всю свою профессиональную карьеру в Институте тепло- и массообмена посвятили теплозащитным материалам, чей опыт и знания вдохновили на проведение данных исследований и благодаря чьим знаниям и стараниям получены описанные результаты. ■

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Полежаев Ю.В., Юревич Ю.Б. Тепловая защита / Ю.В. Полежаев, Ю.Б. Юревич. — М., 1976.
- Reznik S.V. Development of Elements of Reusable Heat Shields from a Carbon-Ceramic Composite Material. 1. Theoretical Forecast / S.V. Reznik, P.V. Prosuntsov, K.V. Mikhailovskii // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2019. Vol. 92, №1. P. 89–94.
- Reznik S.V. Development of Elements of a Reusable Heat Shield from a Carbon-Ceramic Composite Material. 2. Thermal Tests of Specimens of the Material / S.V. Reznik [et al.] // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2019. Vol. 92, №2. P. 306–313.
- Tran H. Phenolic Impregnated Carbon Ablators (PICA) for Discovery class missions / H. Tran [et al.] // 31st Thermophysics Conference. — New Orleans, 1996. P. 1911.
- Семенов Ю.П. Многоразовый орбитальный корабль «Буря» / Ю.П. Семенов; под ред. Г.Е. Лозинского. — М., 1995.
- Гофин М.Я. Жаростойкие конструкции многоразовых аэрокосмических аппаратов / М.Я. Гофин. — М., 2003.
- Тимошенко В.П. Тепловая защита многоразовых космических аппаратов: опыт и пути совершенствования / В.П. Тимошенко, С.В. Резник, П.В. Просунцов / 4-я Междунар. науч. конф. «Ракетно-космическая техника: фундаментальные и прикладные проблемы», Москва, 14–15 нояб. 2013 г. — М., 2013 г.
- Резник С.В. Актуальные проблемы проектирования, производства и испытания ракетно-космических композитных конструкций // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. №3(15). DOI: 10.18698/2308-6033-2013-3-638.
- Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
- McKee D.W. Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites // Carbon. 1987. Vol. 25, №4. P. 551–557.
- Goulard R. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer // Journal of Jet Propulsion. 1958. Vol. 28, №11. P. 737–745.
- Гаршин А.П., Кулик В.И., Нилов А.С. Основные направления повышения коррозионной жаростойкости огнеупорных волокнисто-армированных керамоматричных композитов // Новые огнеупоры. 2018. №12. С. 49–59.
- Pidan S. Recombination coefficients and spectral emissivity of silicon carbide-based thermal protection materials / S. Pidano [et al.] // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. 2005. Vol. 19, №4. P. 566–571.
- Biamino S. Multilayer SiC for thermal protection system of space vehicles: Manufacturing and testing under simulated re-entry conditions / S. Biamino [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28, №14. P. 2791–2800.
- Sakraker I., Asma C.O. Experimental investigation of passive/active oxidation behavior of SiC based ceramic thermal protection materials exposed to high enthalpy plasma // Journal of the European Ceramic Society. 2013. Vol. 33, №2. P. 351–359.
- Кублицкас Ч.Б. Исследование карбида кремния в потоке инертного газа / Ч.Б. Кублицкас [и др.] // Теплофизика высоких температур. 1974. Т. 12, №4. С. 846–850.
- Grinchuk P.S., Tretyak M.S., Chuprasov V.V. Thermal protection material on the base of silicon-carbide ceramics // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Moscow, 2020. DOI 10.1088/1757-899X/709/4/044112.
- Жестков Б.Е. Влияние воздействия высокоскоростного потока азота на структуру и химический состав высокотемпературного покрытия на композиционном SiC-материале / Б.Е. Жестков [и др.] // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56, №3. С. 395–398.
- Grinchuk P.S. Effect of technological parameters on densification of reaction bonded Si/SiC ceramics / P.S. Grinchuk [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. 2018. Vol. 38, №15. P. 4815–4823.
- Grinchuk P.S. Advanced technology for fabrication of reaction-bonded SiC with controlled composition and properties / P.S. Grinchuk [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. 2021. Vol. 41. Iss. 12. P. 5813–5824.
- Курячий А.П. Математическая модель системы тепловой защиты с испарением хладагента из капиллярно-пористого материала в полость // Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29, №3. С. 540–547.
- Coultas T.A. Analysis of self-cooling with infiltrated porous tungsten composites / T.A. Coultas [et al.] // Journal of Spacecraft and Rockets. 1964. Vol. 1, №6. P. 643–648.

Павел Гринчук,
заведующий отделением теплофизики
Института тепло- и массообмена
им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
член-корреспондент

Михаил Кияшко,
старший научный сотрудник лаборатории
радиационно-конвективного теплообмена
ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
кандидат физико-математических наук

Андрей Акулич,
старший научный сотрудник лаборатории
радиационно-конвективного теплообмена
ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси

Дмитрий Соловей,
старший научный сотрудник лаборатории
радиационно-конвективного теплообмена
ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
кандидат технических наук

Михаил Стёпкин,
инженер-технолог лаборатории
радиационно-конвективного теплообмена
ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси

Валентина Щербакова,
младший научный сотрудник лаборатории
радиационно-конвективного теплообмена
ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси