

Heat Flows Measurements on the Covers of Various Compositions in the RF Plasma Torch Subsonic Flow

A.V. Krasilnikov¹, G.N. Zalogin¹, N.F. Rudin¹, A.E. Gubanov²,

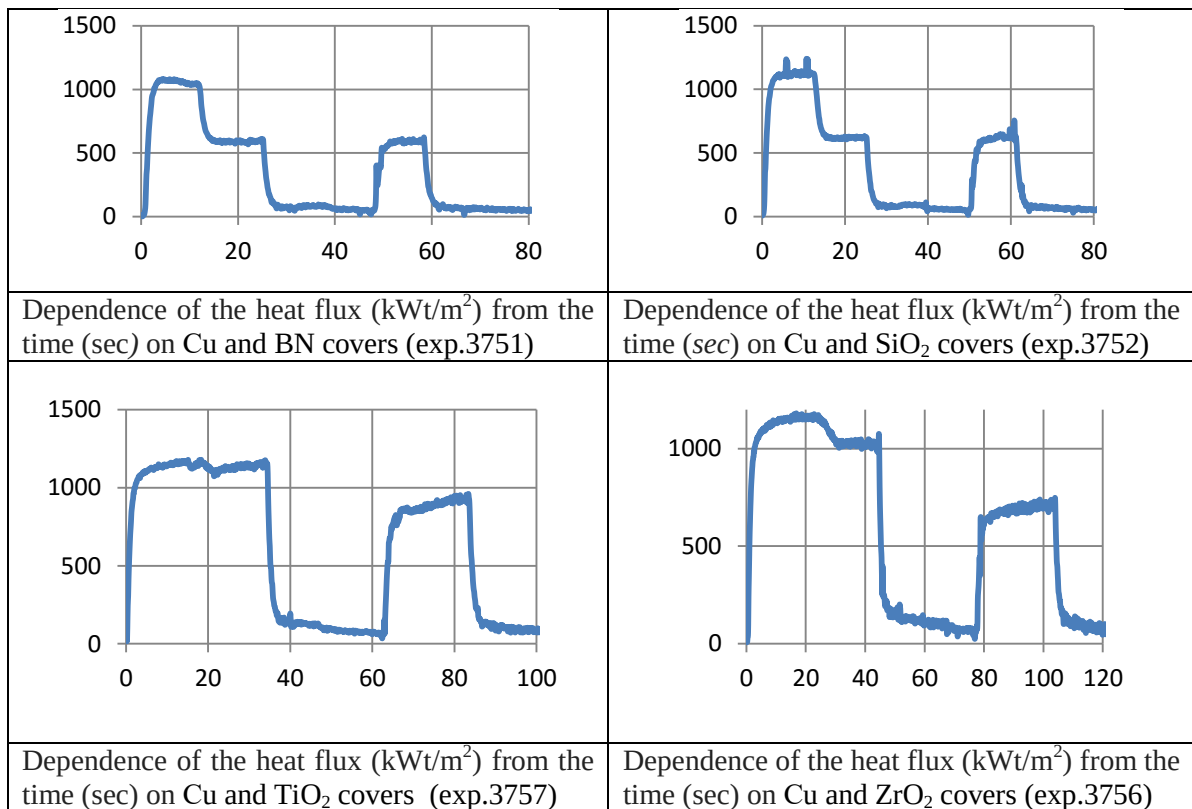
¹ Central Research Institute of Machine Building, Korolev, 141074, Russia,

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia
krartur@mail.ru

Abstract

The experimental research results in the high-frequency plasmatron U-13 of the different coatings (BN, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, VO₂) catalytic properties by the amount of heat flow to a model in dissociated air and nitrogen streams and the coating structure analysis results obtained by the scanning electron microscope (SEM) of high resolution. Coatings were deposited on the copper calorimetric sensor during the experiment. Ones allowed a comparison of the heat flux to the copper surface and the coating. Analysis of the coating in the SEM suggest the presence in the surface layer coating structures with different scales in size from a millimeter to nanoscale (< 100 nm). This leads to a significant difference in heat flow to the coating and copper, caused by differences in the catalytic activity of the surface. The proposed method can be used for applying coatings and high temperature studies. In this case, the substrate used must be non-cooled, and its temperature may vary due to the size and model of the installation modes.

Keywords: heat flow, catalytic properties, dissociation, recombination, plasma torch.



УДК 533.9.07+533.6.08

Измерения тепловых потоков на покрытиях различного состава в дозвуковом потоке ВЧ-плазмотрона

А.В. Красильников¹, Г.Н. Залогин¹, Н.Ф. Рудин¹, А.Е. Губанов²

¹Центральный научно-исследовательский институт машиностроения,
Россия, Королёв, 141074

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Россия, Москва, 119991
krartur@mail.ru

Аннотация

Представлены результаты экспериментальных исследований на высокочастотном плазмотроне У-13 ВЧП влияния каталитических свойств различных покрытий (BN, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, VO₂) на величину теплового потока к модели в потоках диссоциированного воздуха и азота и результаты анализа структуры покрытий, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения. Покрытия наносились на медный тепловоспринимающий элемент калориметрического датчика теплового потока в процессе эксперимента. Это позволяло проводить сравнение величин тепловых потоков к медной поверхности и покрытию. Анализ полученных покрытий на СЭМ свидетельствуют о наличии в поверхностном слое покрытий разномасштабных образований с размерами от долей мм до наноразмерных (< 100 нм). Это приводит к существенному различию тепловых потоков к покрытию и меди, обусловленному различием в каталитической активности поверхности.

Предложенный способ может быть использован и для нанесения и исследования покрытий при высоких температурах. В этом случае используемая подложка должна быть неохлаждаемой, а её температура может варьироваться за счет размеров модели и режимов работы установки.

Ключевые слова: тепловой поток, каталитические свойства, диссоциация, рекомбинация, плазмотрон.

1. Введение

Для улучшения свойств конструкционных материалов и материалов тепловой защиты изделий ракетно-космической и авиационной техники часто используют различного рода покрытия. В число решаемых задач при нанесении покрытий входят: повышение твердости, термостойкости и коррозионной стойкости, повышение износостойкости за счет снижения трения, изменение оптических свойств и т.д. В зависимости от решаемой задачи при нанесении покрытий используется обширный набор материалов и способов их нанесения [1, 2].

Важным направлением при создании материалов и покрытий является повышение их рабочих температур. Согласно имеющимся литературным данным, в качестве термостойких покрытий материалов на основе углерода C-C и карбида кремния SiC предполагается использовать керамики, в состав которых входят металлы: Zr, Hf, Y, Ta, Ir, Mo (ZrB₂–SiC, HfC–MoSi₂, HfB₂–SiC–Ir, HfB₂–SiC–TaSi₂) [3,4]. В совокупности такие материалы называются УНТС (ультравысокотемпературные керамики). Они предназначены для теплозащиты наиболее теплонапряженных элементов космических аппаратов (носового затупления, кромок крыльев, пилонов, щитков и т.п.), а также сопловых вставок, турбинных лопаток и

т.п., работающих в условиях высокого уровня тепловых потоков ($\geq 3000 \text{ кВт/м}^2$). В настоящее время свойства таких керамик интенсивно изучаются, о чем свидетельствует большое количество публикаций (обзор в [5]).

При высокой энтальпии и степени диссоциации газа на поверхности УНТС протекают сложные процессы, ведущие к окислению веществ, содержащихся в исходном составе керамик. Например, для композита $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$, проходят реакции, приводящие к образованию оксидов ZrO_2 , B_2O_3 , SiO_2 и CO .

Важным свойством материалов и покрытий, используемых в ракетно-космической и авиационной технике, является их каталитическая активность в отношении реакций гетерогенной рекомбинации атомов на их поверхности. Для гиперзвуковых летательных аппаратов (ЛА) планирующего спуска («Буран», «Space Shuttle») использование низкокatalитических покрытий на основе кварцевого стекла (SiO_2) и карбида кремния (SiC) позволило снизить температуру поверхности в теплонапряженной части траектории спуска в атмосфере на $200 \div 250 \text{ К}$ [6–8]. Это дает возможность снизить общий вес тепловой защиты и увеличить ресурс (количество полетов). Для проектируемых в настоящее время пилотируемых транспортных кораблей нового поколения (ПТК НП), имеющих сегментально-коническую форму и большие размеры (диаметр мидела сечения $D \sim 5 \text{ м}$), выбор материалов с низкой каталитичностью остается актуальным.

Второй аспект данной проблемы связан с диагностикой плазменных потоков, которая необходима для интерпретации экспериментов, проводимых в высокотемпературных установках (ЭДУ и ВЧ-плазматронах) и переноса результатов на натурные условия полёта ЛА в атмосфере. При моделировании теплообмена в высокоэнтальпийных диссоциированных потоках молекулярных газов (азота, воздуха, углекислого газа) возникает нетривиальная задача экспериментального определения энтальпии торможения. Наиболее распространенный метод основан на определении энтальпии по теплообмену тела (как правило, хорошо обтекаемого) с потоком газа [9, 10]. В настоящее время широкое распространение получила конфигурация зонда в виде цилиндрического торца со скругленными кромками (евромодель). При неравновесном течении газа в пограничном слое тепловой поток к тепловоспринимающему элементу (ТВЭ) существенно зависит от каталитичности поверхности материала ТВЭ. Минимальная погрешность измерений достигается при достаточно высокой каталитичности материала ТВЭ, когда вся химическая энергия передается поверхности. Поэтому в задачах диагностики неравновесных высокоэнтальпийных газовых потоков существует проблема выбора материала с высокой каталитичностью в отношении рекомбинации атомов. Высококatalитические материалы используются также в летных экспериментах на демонстраторах для определения равновесных тепловых потоков к поверхности аппарата. На ЛА «Space Shuttle» использовалось покрытие из черной шпинели (смесь окиси железа, кобальта и хрома), а на летном демонстраторе «Бор» – платина. Таким образом, выявление высококatalитических материалов и покрытий представляется достаточно важной задачей, связанной с повышением точности и надежности диагностики плазменных потоков. Наличие высоко – и низкокatalитических эталонов существенно упрощает задачу определения этого параметра в экспериментах с материалами тепловой защиты или покрытиями различного состава.

В условиях обтекания таких покрытий неравновесным диссоциированным воздухом возникает необходимость определения их каталитических свойств. В ранее проведенных экспериментальных исследованиях каталитических свойств материалов тепловой защиты ЛА «Буран» [6, 7, 10], основанных на измерениях тепловых потоков в неравновесном пограничном слое, свойства материалов, связанные со структурой (морфологией) их поверхности (поверхностного слоя), во внимание не принимались. Так же, как правило, не контролировалось изменение химического состава материала или покрытия, которое может происходить при воздействии на материал потока плазмы с большим содержанием атомарного кислорода. Такой упрощенный подход к анализу весьма сложного явления гетерогенной рекомбинации атомов был обусловлен труднодоступностью необходимого диагностического оборудования.

Следует отметить, что при определении каталитичности материалов тепловой защиты ЛА «Space Shuttle» в канальном реакторе [11], проводились исследования структуры поверхности противоокислительного покрытия плиточной теплозащиты с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и элементного состава поверхностного слоя с помощью спектроскопии рентгеновских фотоэлектронов. Однако результаты этих исследований не были использованы для корректировки полученных значений вероятностей рекомбинации атомов кислорода и азота.

В настоящее время для проведения диагностики структуры и морфологии покрытий используется оборудование, применяемое при анализе наноструктур [12, 13].

Анализ покрытий проводился методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Были детально изучены морфология, фазовый и элементный состав поверхностного слоя покрытия. Для исследования применялся сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения (пространственное разрешение до 1 нм) JEOL JSM-7600F с термополевой электронной пушкой. Микроскоп оснащен системой микроанализа (EDX) – энергодисперсионный спектрометр OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором с безазотным охлаждением. Рентгеноспектральный микроанализ покрытий позволяет установить их элементный состав и процентное содержание элементов. При проведении рентгеноспектрального анализа покрытий на подложках регистрируется также наличие материала подложки (в рассматриваемых экспериментах – меди). Кроме того, этот метод регистрирует также примеси, имеющиеся в рабочих газах, и адсорбированных подложкой или поверхностью покрытия.

Экспериментальные исследования влияния структуры поверхностного слоя на каталитические свойства материалов, проведенные в ВЧ-плазмотроне [14], показали существенное влияние этого фактора на вероятность рекомбинации атомов.

Целью настоящей работы было экспериментальное исследование тепловых потоков к медному водоохлаждаемому калориметрическому датчику теплового потока с различными покрытиями и всесторонние исследования состава и морфологии поверхностного слоя. Разработанная методика, включающая подробные исследования состава и морфологии поверхностного слоя материала или покрытия, дает возможность получения более полной информации о процессах, протекающих при взаимодействии плазменных потоков с материалами. Эти данные могут быть использованы также при разработке физико-химических и математических моделей, необходимых для адекватного переноса экспериментальных данных на условия реального полета. Хотя методика апробирована на покрытиях, не относящихся к ультравысокотемпературным керамикам, она может быть использована и при определении их характеристик, в том числе и при высоких температурах.

2. Описание установки и условий экспериментов

2.1. Описание установки

Наиболее распространенная конструкция ВЧ-плазмотрона представляет собой цилиндрическую трубу (разрядную камеру) с проницаемыми для высокочастотного электромагнитного поля стенками (как правило, из кварцевого стекла), помещенную в индуктор, соединенный с ВЧ-генератором [15]. Принципиальная схема установки, на которой проводились исследования по плазмохимическому способу нанесения покрытий различного состава, представлена на рис. 1, а её основные технические параметры приведены в табл. 1.

Высокочастотный генератор и высокочастотный плазмотрон являются основными системами установки. Нагрев газа и образование плазмы происходит внутри разрядной камеры 4, помещенной внутрь индуктора 3. Высокочастотный электрический ток подается от генератора на индуктор. В результате внутри разрядной камеры создается переменное электромагнитное поле с частотой 440 кГц. Это поле инициирует и поддерживает разряд в газе, подаваемом в разрядную камеру. Рабочий газ поступает в разрядную камеру через газоторми-

рователь 11, проходит сквозь зону разряда, нагревается и затем в виде плазменной струи 6 поступает в рабочую камеру 7. Экспериментальные образцы или детали для нанесения покрытий 8 размещаются на специальной державке, которая вводится в высокотемпературный газовый поток 6 с помощью пневматического механизма ввода – вывода 9. Из рабочей части газ поступает в выхлопной коллектор 10. В качестве разрядной камеры используются кварцевая труба диаметром 180 мм и длиной 500 мм. Рабочая камера снабжена специальным оптическим окном 2, через которое оптическими приборами 1 проводятся измерения температуры газа спектральными методами или поверхности исследуемого материала с помощью пирометра, а также фото и киносъемка струи и моделей в процессе экспериментов. Ввод порошка в плазменный поток возможен как вместе с плазмообразующим газом через завихритель или через канал, расположенный в торце разрядной камеры вблизи ее оси. Возможна также подача исходного материала ниже по потоку через специальное устройство, расположенное между разрядной и рабочей камерами 5. Конструктивно оно представляет собой полое кольцо, в которое поступает исходный продукт из дозатора. Затем через 36 отверстий диаметром 2.5 мм, расположенных равномерно по кольцу, поступает в плазменный поток перпендикулярно направлению его движения. Это устройство используется при проведении экспериментов с материалами, имеющими меньшие энергии сублимации (испарения), чем у графита.

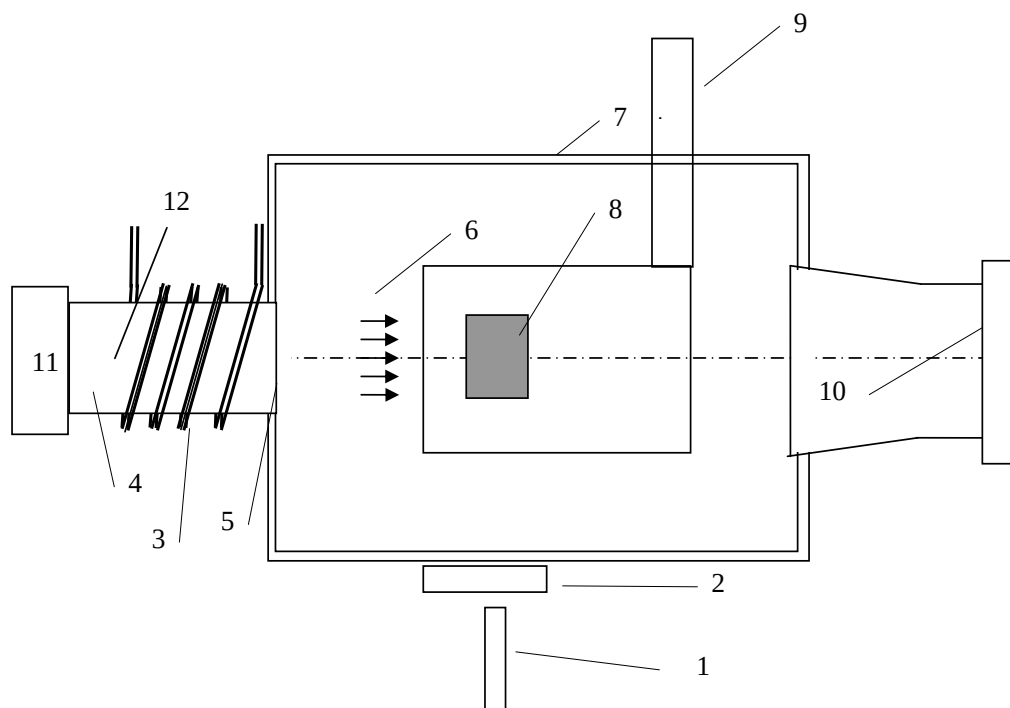


Рис. 1. Схема установки У-13ВЧП

Газ (воздух, азот, аргон, метан, CO_2 и их смеси) подается в камеру через газотворитель с закруткой, расход его плавно регулируется от 0 до 20 г/с. Возбуждение разряда производится на частоте 440 кГц при пониженном давлении (до $3 \div 4$ гПа). При этом напряжение на аноде составляет от 4 до 4.5 кВ. После возбуждения разряда установка выводится на нужный режим работы путем регулировки энерговклада, расхода и давления газа. КПД установки составляет $60 \div 70$ %.

ВЧ-плазмотрон, питаемый промышленным высокочастотным генератором типа ВЧГ-1000/0.44, мощностью 1000 кВт, частотой 440 кГц, отечественного производства (НИИ ТВЧ, г. С.-Петербург). Такие генераторы широко используются в металлургии при закалке металлов, имеют большой ресурс работы в десятки тысяч часов.

В отличие от экспериментов [13], в которых исходный продукт поступал в плазменный поток из специального сосуда за счет перепада давления, в экспериментах описанных ниже исследуемый порошок поступал в тракт установки через порошковый питатель МРФ-700. Это обеспечивало более равномерное распределение порошка по объёму плазмы и образование на подложке более равномерного слоя.

Таблица 1

Технические параметры установки

Напряжение на индукторе, U , кВ	10
Мощность высокочастотного генератора, N , кВт	1000
Используемые газы	воздух, азот, аргон, углекислый газ, метан и др.
Размеры рабочей части, м	$0.8 \times 0.8 \times 0.8$
Частота электромагнитного поля, кГц	440
Время непрерывной работы, с	6000 и более

Установка работает в дозвуковом и сверхзвуковом режимах. Параметры газа, достигаемые на этих режимах, представлены в Табл. 2.

Таблица 2

Параметры газа

Параметр	Дозвуковой режим	Сверхзвуковой режим
Число Маха, M	0.3	2.5
Температура газа в рабочей части, T , К	$3000 \div 10000$	
Расход газа, G , г/с	$6 \div 30$	$5 \div 20$
Давление торможения на модели, p , бар	$0.01 \div 1$	$0.03 \div 0.15$
Скорость потока, V , м/с	$100 \div 1000$	$2000 \div 3000$
Диаметр потока газа, мм	180	50

Преимущества установок с ВЧ-нагревом газа по сравнению с установками других типов рассмотрены в [16].

2.2. Калориметрический зонд для измерения теплового потока

Для измерения удельного теплового потока используется проточный калориметр (рис. 2). Принцип его работы основан на измерениях расхода охлаждающей жидкости Q (кг/с) (воды) и разности ее температур ΔT на входе и выходе из калориметра, помещенного в струю высокотемпературного газа, истекающего из соплового блока ВЧ-плазмотрона.

Рабочий расход охлаждающей жидкости составляет от 5 до 50 г/с. Калориметр может устанавливаться на расстоянии от 30 мм до 200 мм от среза сопла.

Тепловоспринимающий элемент калориметра (ТЭВ) (1) выполнен из меди МЗ в виде полый шайбы диаметром $\varnothing 25$ мм и толщиной 3 мм. Между торцевыми стенками шайбы образована щель шириной 1 мм. К внутренней торцевой стенке, имеющей два отверстия $\varnothing 3$ мм, припаяны две трубки для обеспечения протока воды. Между трубками шайбы, промежуточными вставками (5) и подводящей и отводящей трубками (6) установлены проставки (3). В протоки входного и выходного каналов, как показано на рис. 1, помещены концевики термпар (4). Термопары собраны по дифференциальной схеме, т.е. на измерительный прибор выходят два провода одной марки (хромель или копель). Для юстировки и фиксации полый шайбы относительно торца корпуса (2) используется разрезанный пополам диск (7), ко-

торый при помощи винта (9) зажимает трубки (6) и поджимается к внутренней поверхности корпуса (2). Вход и выход воды, охлаждающей корпус (2), разделены между собой проволокой (8).

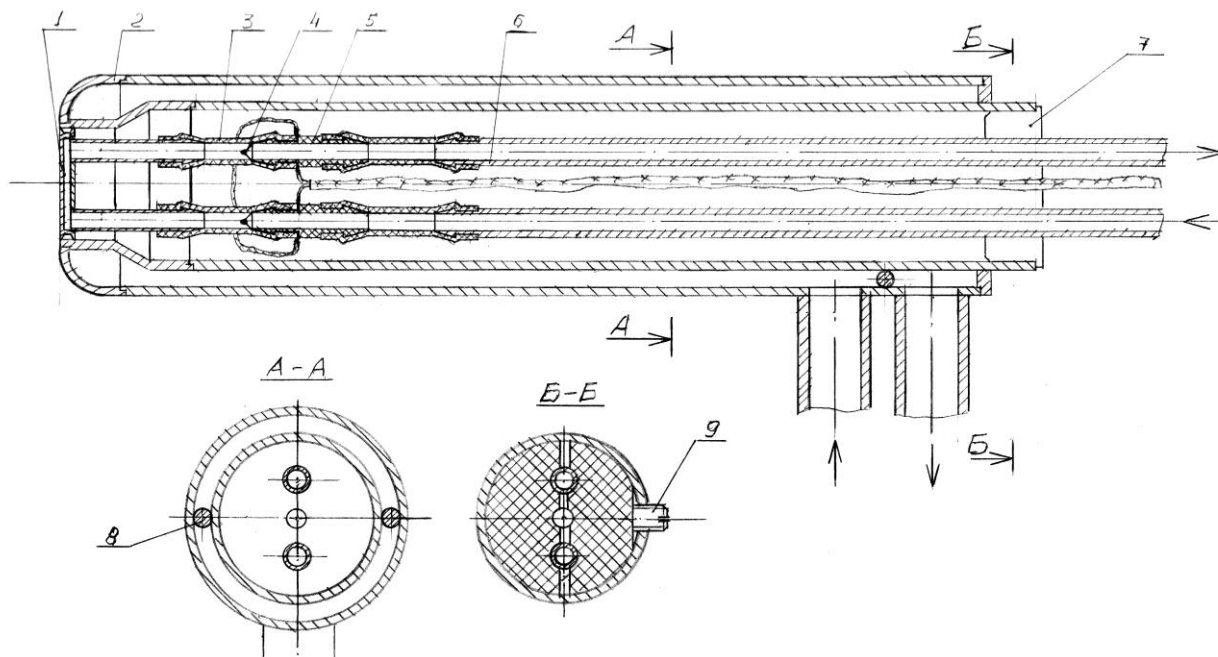


Рис. 2. Схема – конструкция калориметра

Чтобы отдача тепла от шайбы калориметра к корпусу была минимальна, её боковая поверхность выполнена в виде двух острых ножевых кромок. Трубки охлаждения корпуса, калориметра и жгут термопроводов проходят через внутреннюю полость имеющегося нижнего пневмопривода и загерметизированы специально разработанным фланцевым разъемом.

Измеряемый удельный тепловой поток q_w (кВт/м²) определяется формулой

$$q_w = q_w = C_p Q \frac{\delta T}{S} \quad (1)$$

Здесь C_p , кДж/(кг·К) – теплоемкость охлаждающей жидкости, для воды $C_p = 4.187$ кДж/(кг·К); S – площадь поверхности калориметра (м²), омываемая потоком плазмы. Эта величина определяется по формуле $S = \pi d^2/4$. Для калориметра, используемого на установке У-13ВЧП, $S = 1.2266 \times 10^{-4}$ м². Относительная погрешность измерений теплового потока не превышает 3 ÷ 4 %.

Методика нанесения покрытий на водоохлаждаемый медный калориметр первоначально была отработана в [17] для нитрида бора (BN). Она заключается в следующем. Покрытие наносилось плазменным способом в установке У-13ВЧП с ВЧ-плазмотроном [15] на описанный выше водоохлаждаемый датчик теплового потока.

Ввод порошков в плазменный поток осуществлялся по отдельному каналу (трубкой, диаметром $D = 10$ мм) с выходом вблизи оси разрядной камеры. Подача порошка для напыления проводилась с помощью порошкового питателя MPF-700. Он предназначен для равномерной стабильной подачи порошкообразных материалов с размерами зёрен 5 ÷ 125 мкм. Порошок засыпается в колбу объёмом 700 см³. Управление расходом порошка производится изменением количества оборотов диска с прорезями, расположенного внизу колбы. Подача порошка производится в потоке несущего газа, что предотвращает слипание частиц. Расход несущего газа можно регулировать. Обычно он составляет 1 ÷ 2 г/с. В качестве несущего газа можно использовать любой газ из баллона.

2.3. Условия экспериментов и порядок их проведения

Эксперименты по исследованию влияния на тепловой поток покрытий из неметаллических материалов различного состава в потоке диссоциированного воздуха проводились с соплом, имеющим выходной сечение $D=120$ мм. Калориметр был установлен на расстоянии $L=50$ мм от среза сопла. Мощность установки (по анодному питанию) составляла $N=200$ кВт. Давление в тракте установки при проведении экспериментов в воздухе составляло $p=25$ мбар. При таком режиме работы установки в плазменной струе в месте установки модели или зонда реализуются условия: энтальпия газа $H_0=20 \div 25$ МДж/кг, кислород полностью диссоциирован, а диссоциация молекул азота составляет $30 \div 50$ %. Пограничный слой на модели (датчике теплового потока) диаметром 50 мм близок к замороженному. В таких условиях влияние каталитической активности поверхности на теплообмен проявляется достаточно сильно. Поскольку числа Рейнольдса в таких условиях малы и течение газа в пограничном слое ламинарное, а наносимые покрытия имеют малую толщину и перепадом температуры в них можно пренебречь, изменение теплового потока при нанесении покрытия зависит в первую очередь от изменения каталитической активности поверхности.

Для получения покрытий при работе ВЧ-плазмотрона на воздухе использовались порошки оксидов металлов: SiO_2 , ZrO_2 , VO_2 , нитрид бора (BN), гидроокись титана $\text{TiO}(\text{OH})_2$. При использовании порошка $\text{TiO}(\text{OH})_2$ в потоке воздуха медь покрывалась диоксидом титана TiO_2 . В потоке азота эксперименты проводились с порошками SiO_2 , ZrO_2 , VO_2 и нитрида бора. В качестве несущих газов в порошковом питателе использовались аргон и азот.

Для проведения диагностики покрытий все используемые порошкообразные материалы дополнительно кроме калориметра наносились также на медные пластинки толщиной 1 мм. Все операции по измерению тепловых потоков и нанесению покрытия проводились в одном эксперименте при фиксированных параметрах работы установки. В большинстве экспериментов калориметр с покрытием вводился в поток газа дважды, что позволяло судить об адгезии нанесенного слоя и стабильности покрытия.

Порядок проведения экспериментов при исследованиях теплообмена с порошками не металлических материалов состоял из 9 операций:

- 1) запуск и выход установки на режим;
- 2) ввод проточного калориметра + измерение q на калориметре без покрытия;
- 3) подача порошка и измерение q на калориметре с покрытием;
- 4) вывод проточного калориметра;
- 5) ввод державки с медной пластинкой;
- 6) нанесение покрытия;
- 7) вывод державки, прекращение подачи порошка;
- 8) ввод проточного калориметра + повторное измерение q к калориметру с покрытием;
- 9) вывод проточного калориметра, завершение эксперимента.

После проведения эксперимента тепловоспринимающий элемент калориметра зачищался наждачной бумагой и протирался спиртом.

3. Результаты измерений тепловых потоков к калориметрическому зонду с различными неметаллическими покрытиями.

3.1. Результаты измерений тепловых потоков в диссоциированном воздухе

Результаты измерений теплового потока к медному водоохлаждаемому калориметру с различными неметаллическими покрытиями в потоке диссоциированного воздуха показаны на рис. 3–10. При подаче порошков через питатель в данной серии экспериментов в качестве несущего газа использовался аргон Ar с расходом $\sim 1 \div 2$ г/с. Как следует из представленных данных, при нанесении покрытия протяженность нестационарного участка с резким изменением теплового потока не превышает $\Delta t \sim 5$ с.

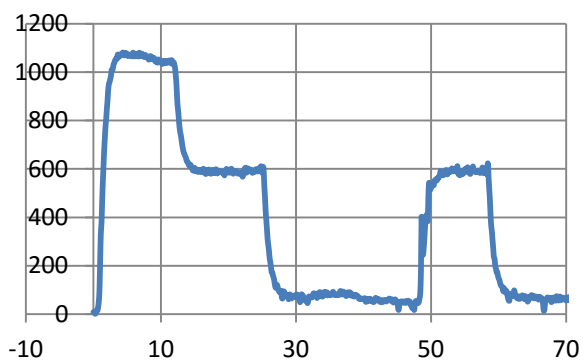


Рис. 3. Тепловой поток на Cu и BN (эксп.3751)

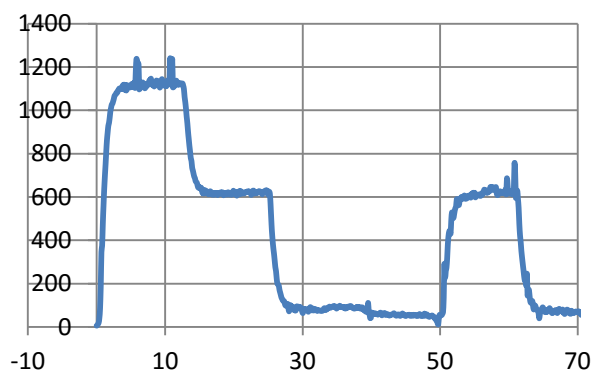


Рис. 4. Тепловой поток на Cu и SiO₂ (эксп.3752)

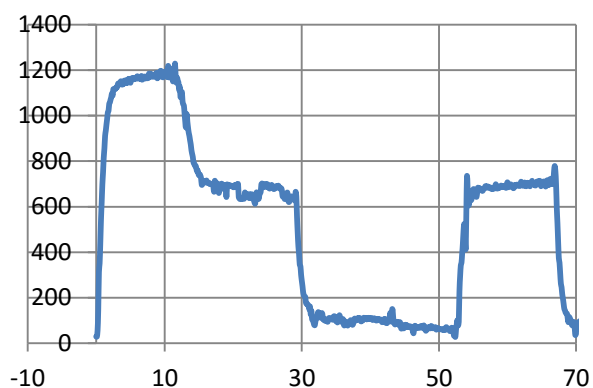


Рис. 5. Тепловой поток на Cu и SiO₂ (эксп.3753)

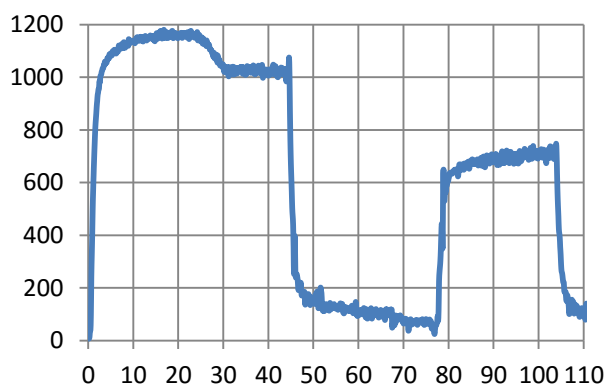


Рис. 6. Тепловой поток на Cu и ZrO₂ (эксп.3756)

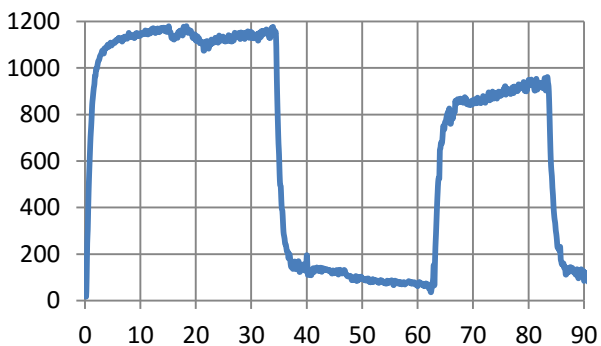


Рис. 7. Тепловой поток на Cu и TiO₂ (эксп.3757)

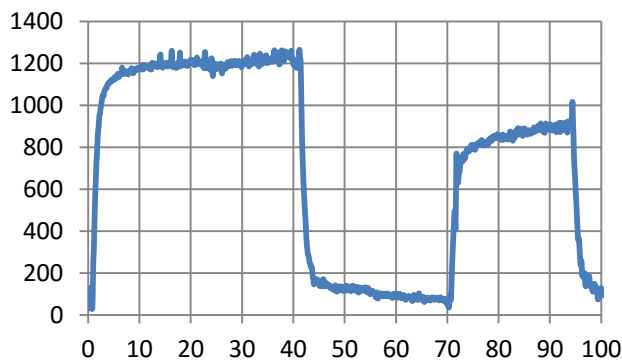


Рис. 8. Тепловой поток на Cu и TiO₂ (эксп.3758)

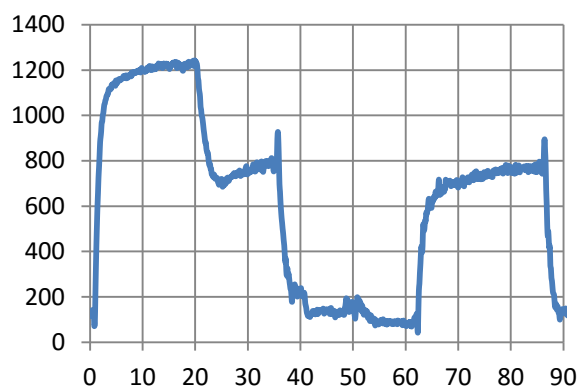


Рис. 9. Тепловой поток на Cu и VO₂ (эксп.3759)

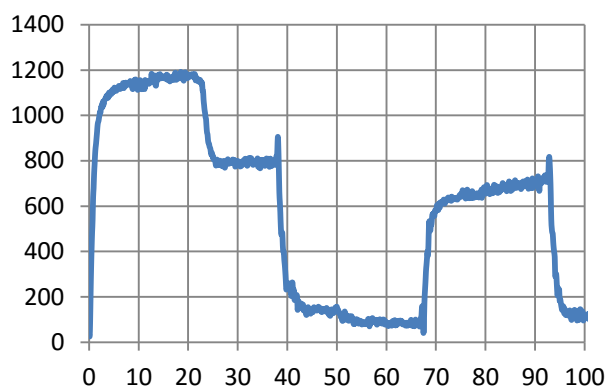


Рис. 10. Тепловой поток на Cu и VO₂ (эксп.3760)

Анализ данных, приведенных на рис. 3–10 показывает хорошую повторяемость результатов измерений теплового потока к медной поверхности. Во всех экспериментах, исключая первые два, величина теплового потока составляла $q=1200\text{ кВт/м}^2$. Интересно, что при повторном введении калориметра с покрытиями, не на всех покрытиях тепловой поток был ра-

вен значению, полученному в процессе нанесения покрытия. На покрытиях ZrO_2 при повторном измерении тепловой поток снизился от 1000 до 700 кВт/м², а на TiO_2 с 1200 до 900 кВт/м². Незначительное снижение теплового потока наблюдалось также в одном из экспериментов с порошком VO_2 (см. рис. 10). Изменение (уменьшение) теплового потока при повторном вводе калориметра с покрытиями из ZrO_2 , TiO_2 , VO_2 , видимо связано или с изменением их химического состава или изменением морфологии поверхности (уменьшении шероховатости поверхностного слоя) за время $t \sim 30$ с, соответствующее нахождению калориметра вне прямого воздействия плазменного потока. Следует иметь в виду, что даже в выведенном положении на калориметр может попадать плазма при вводе модели большого диаметра ($D=150$ мм) для нанесения покрытия на медную пластинку.

Измерения давления газа проводились в разрядной и рабочей камерах ВЧ-плазмотрона мембранно-емкостными манометрами MKS Baratron 626AX13MDE, работающими в диапазоне изменения давления p 0 ÷ 1000 гПа с точностью ± 0.25 %. В дозвуковых режимах работы установки, на которых проводились описанные эксперименты, величины давления в разрядной и рабочей камерах ВЧ-плазмотрона практически совпадали. Некоторые незначительные (5 ÷ 7 %) изменения давления происходят при вводе и выводе калориметра в плазменный поток. Однако такие изменения давления практически не сказываются на величине теплового потока, измеряемого калориметром. Подача порошков при использовании в качестве несущего газа аргона не влияет на распределение давления.

Наиболее стабильными оказались покрытия из нитрида бора (BN) и диоксида кремния (SiO_2) (см. рис. 3–5). На этих покрытиях повторные измерения теплового потока показали те же значения, что и полученные в процессе нанесения покрытий. В потоке диссоциированного воздуха снижение теплового потока к калориметру с покрытиями достигает двух раз, что свидетельствует об их низкой каталитической активности в отношении рекомбинации атомов по сравнению с медью.

На рис. 11–15 показаны изображения поверхности покрытий, полученные сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) с различным увеличением.

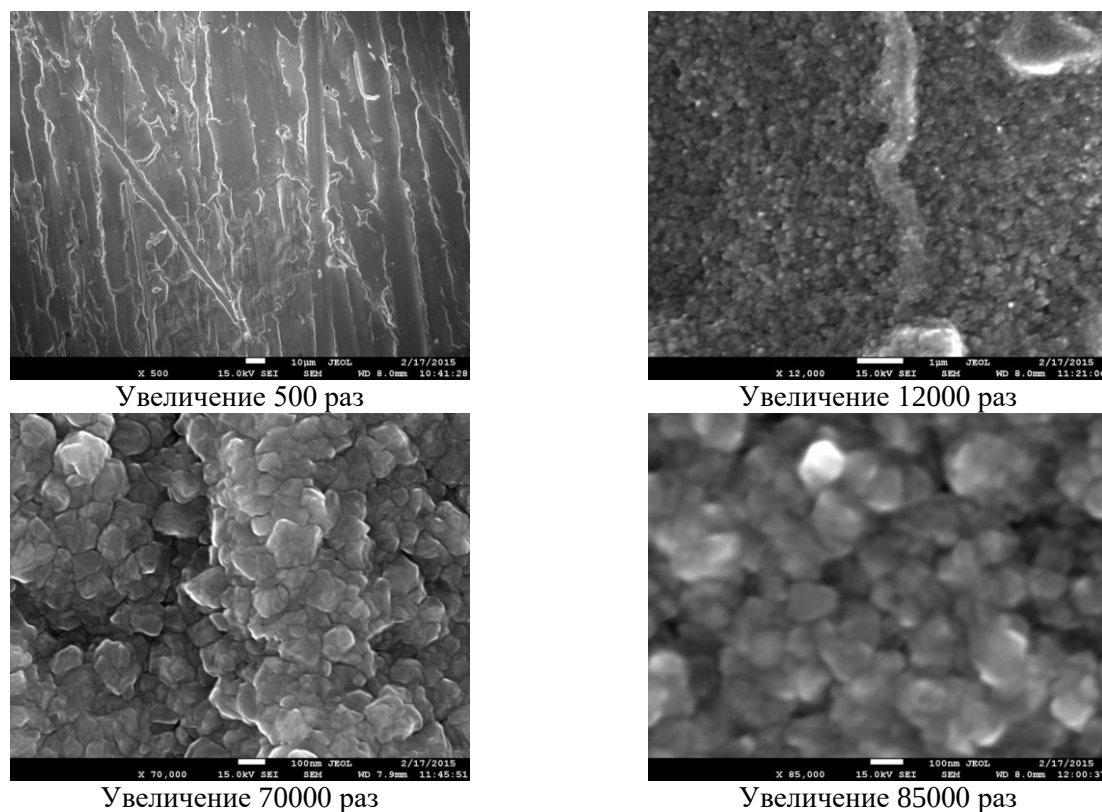
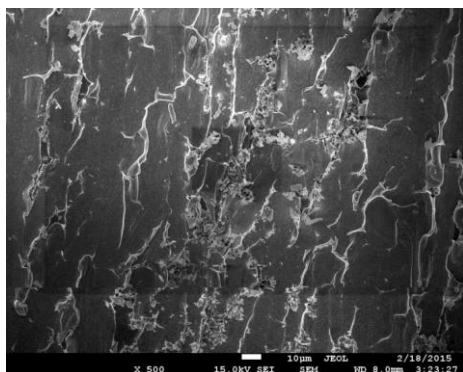
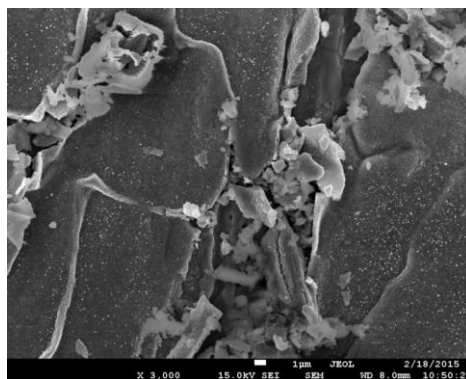


Рис. 11. Изображение СЭМ покрытия из BN в воздухе

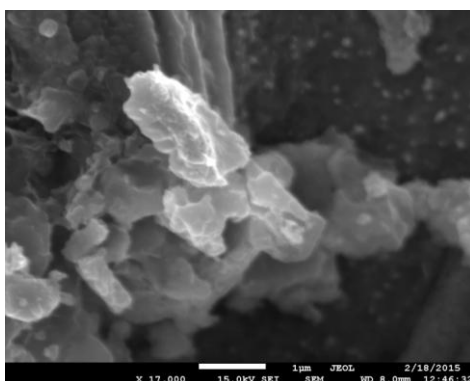
При большом увеличении (70000 раз) на поверхности заметны наноструктурные образования размером ~ 100 нм и менее.



Увеличение 500 раз

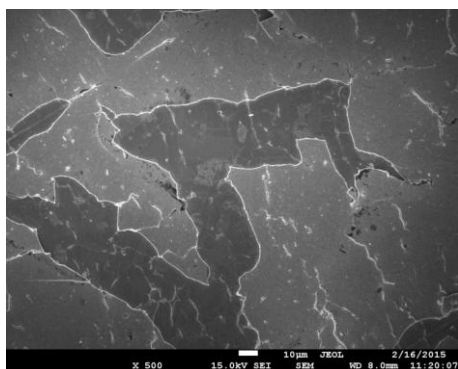


Увеличение 3000 раз

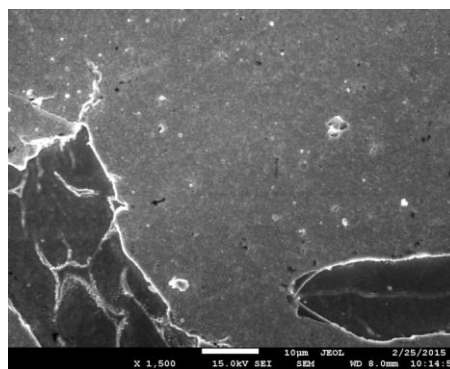


Увеличение 17000 раз

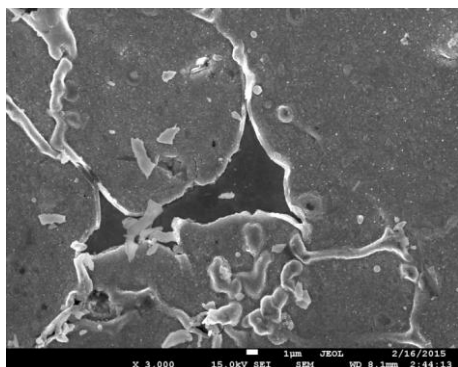
Рис. 12. Изображение СЭМ покрытия из SiO₂ в воздухе



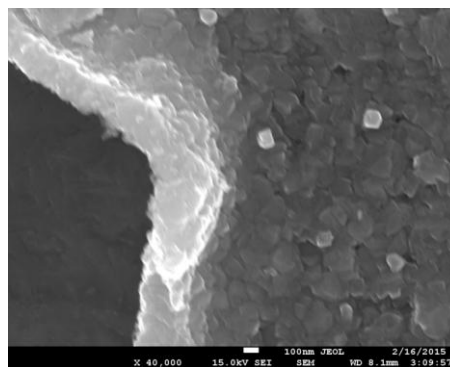
Увеличение 500 раз



Увеличение 1500 раз

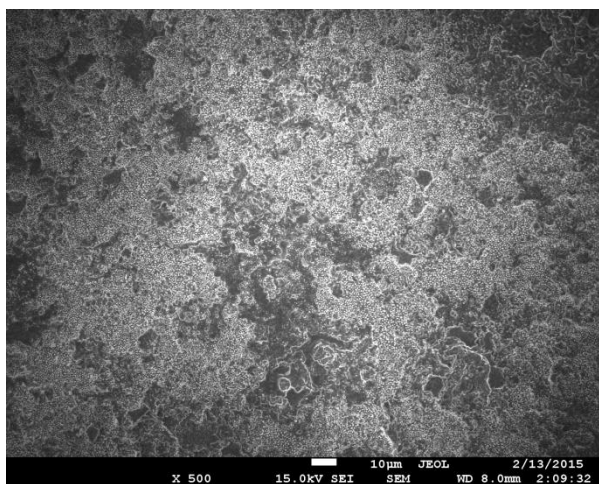


Увеличение 3000 раз

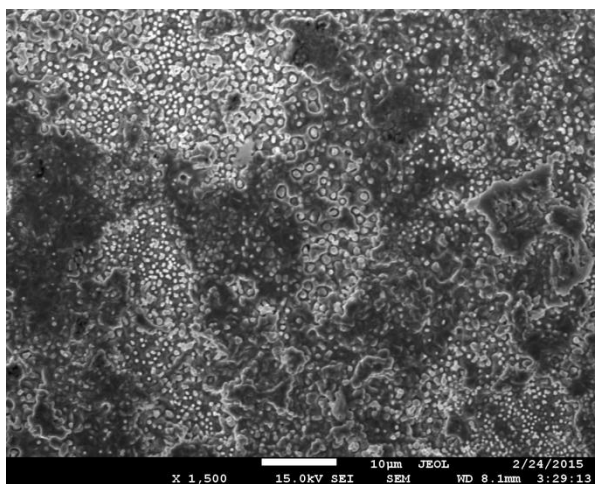


Увеличение 40000 раз

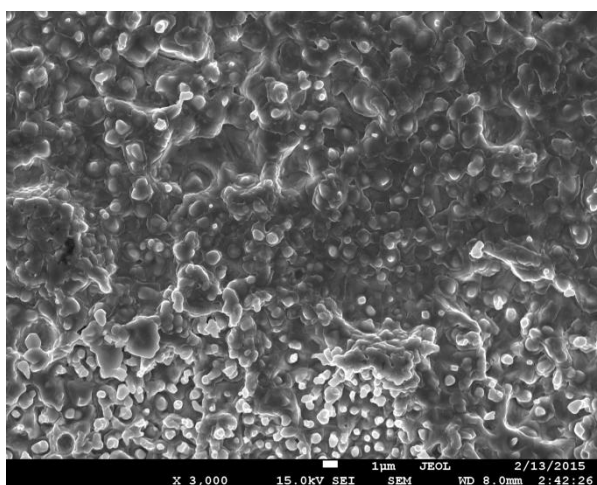
Рис. 13. Изображение СЭМ покрытия (TiO₂), полученного из порошка TiO(OH)₂ в воздухе (эксп.3758)



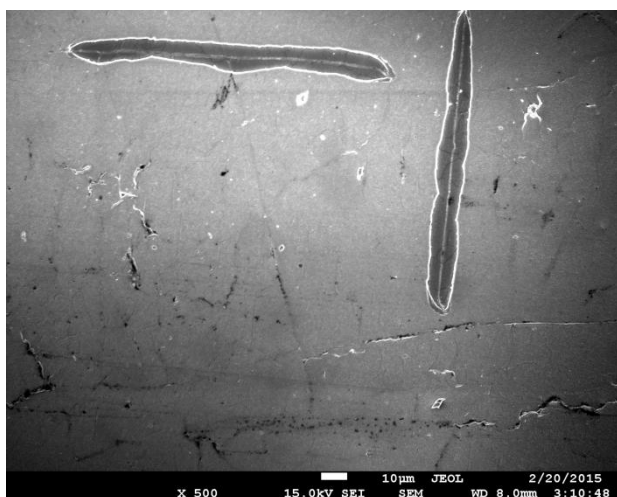
Увеличение 500 раз



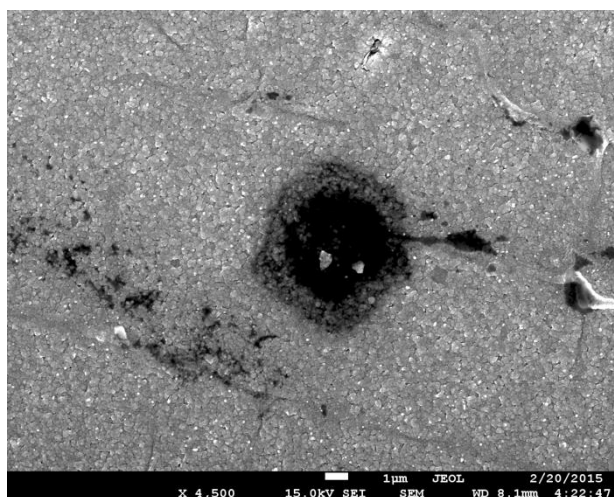
Увеличение 1500 раз



Увеличение 3000 раз

Рис. 14. Изображение СЭМ покрытия из VO₂ в воздухе

Увеличение 500 раз



Увеличение 4500 раз

Рис. 15. Изображение СЭМ покрытия из ZrO₂ в воздухе

Приведенные данные показывают, что практически на всех покрытиях имеются неоднородности разного масштаба, начиная от долей мм до наноструктурных (~ 100 нм и менее).

Содержание химических элементов в покрытии из нитрида бора BN, на медной подложке, определенные с помощью спектроскопии рентгеновских фотоэлектронов, приведены в Табл. 3 для трех различных участков покрытия.

Таблица 3

Элемент	Атомный %	Атомный %	Атомный %
B	25.53	21.24	8.83
C	3.85	5.08	7.82
O	26.26	26.85	29.56
Cu	39.28	41.41	46.02
Zn	5.08	5.25	7.60
Mg		0.18	
Si			0.17
Итого:	100 %	100 %	100 %

Примеси ряда металлов (Fe, Ni, Zn, Pb, Sn и др.), присутствие которых зарегистрировано в покрытиях с помощью этого метода, связано с их присутствием в медном сплаве М1, из которого изготовлен ТЭВ калориметра [18]. Присутствие довольно большого количества углерода связано с загрязнениями.

3.2. Результаты измерений тепловых потоков в диссоциированном азоте

Эксперименты, аналогичные описанным выше, были проведены в потоке диссоциированного азота с соплом, имеющим выходной сечение $D=120$ мм. Использовался технический азот из баллона. Калориметр был установлен на расстоянии $L=50$ мм от среза сопла. Мощность установки (по анодному питанию) составляла $N=200$ кВт. Давление в тракте установки составляло $p=50$ мбар при расходе плазмообразующего газа $G=5$ г/с. При подаче порошков через питатель в данной серии экспериментов в качестве несущего газа использовался азот N_2 с расходом $\sim 1 \div 2$ г/с.

Результаты измерений теплового потока к медному водоохлаждаемому калориметру с различными неметаллическими покрытиями в потоке диссоциированного азота показаны на рис. 16–19.

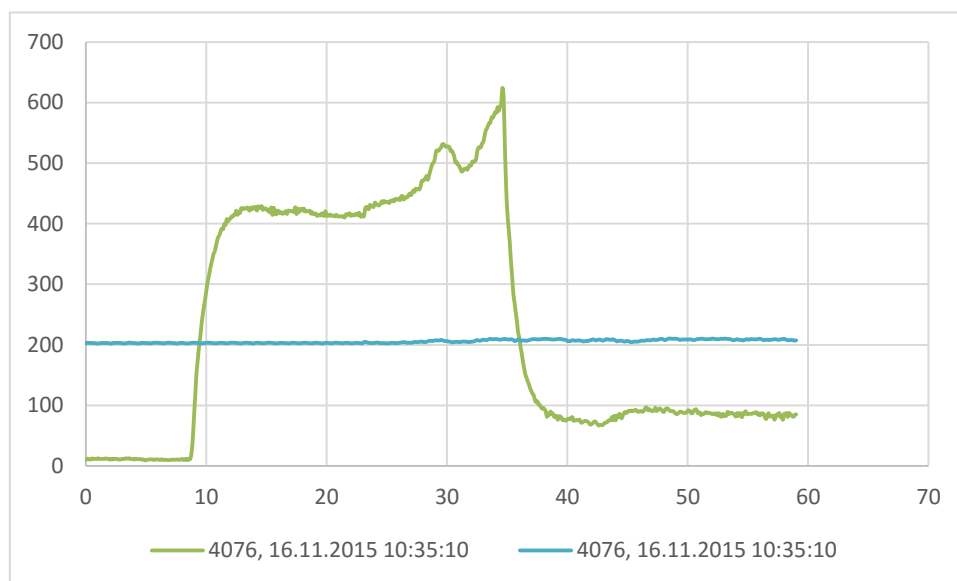


Рис. 16. Тепловой поток на Cu и BN (эксп. 4076) в потоке азота

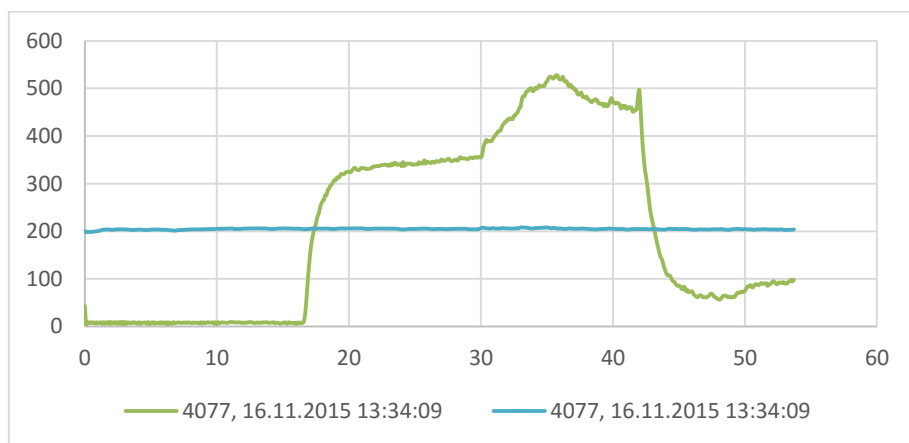


Рис. 17. Тепловой поток на Cu и SiO₂ (эксп.4077) в потоке азота

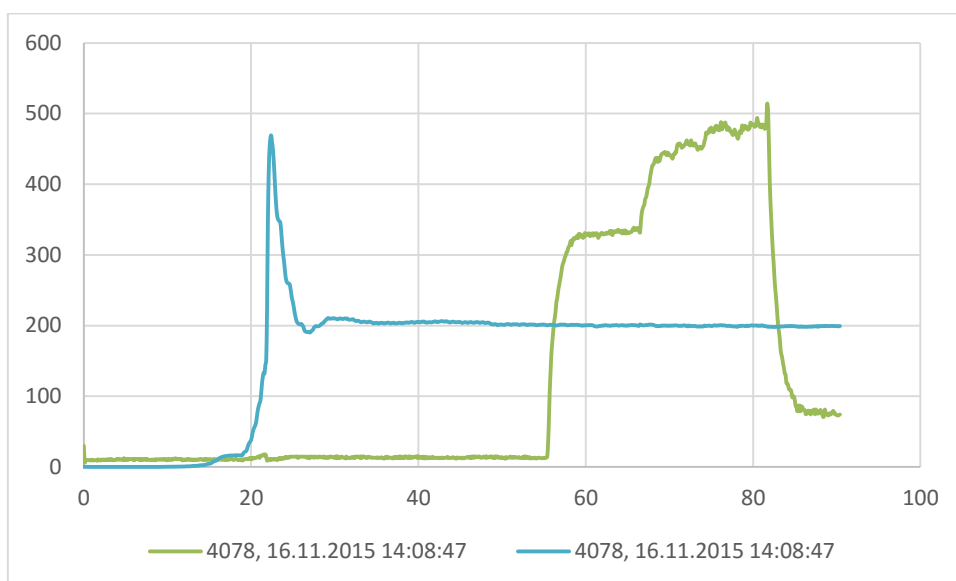


Рис. 18. Тепловой поток на Cu и ZrO₂ (эксп.4078) в потоке азота

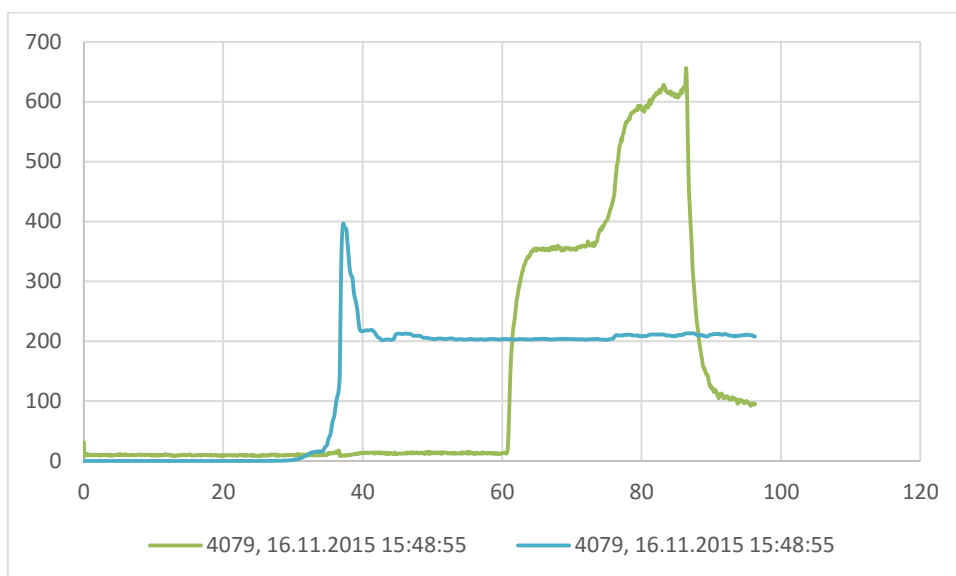
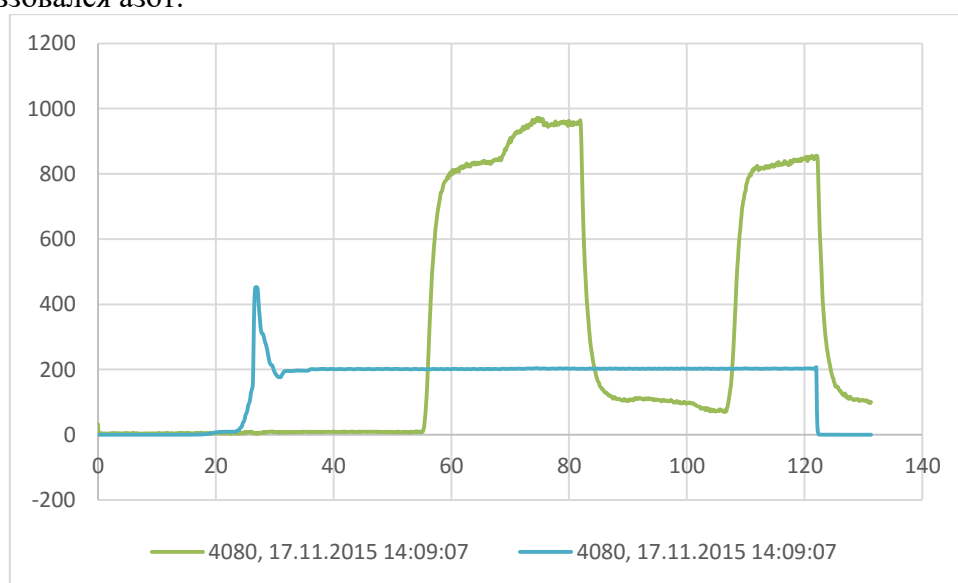


Рис. 19. Тепловой поток на Cu и VO₂ (4079) в потоке азота

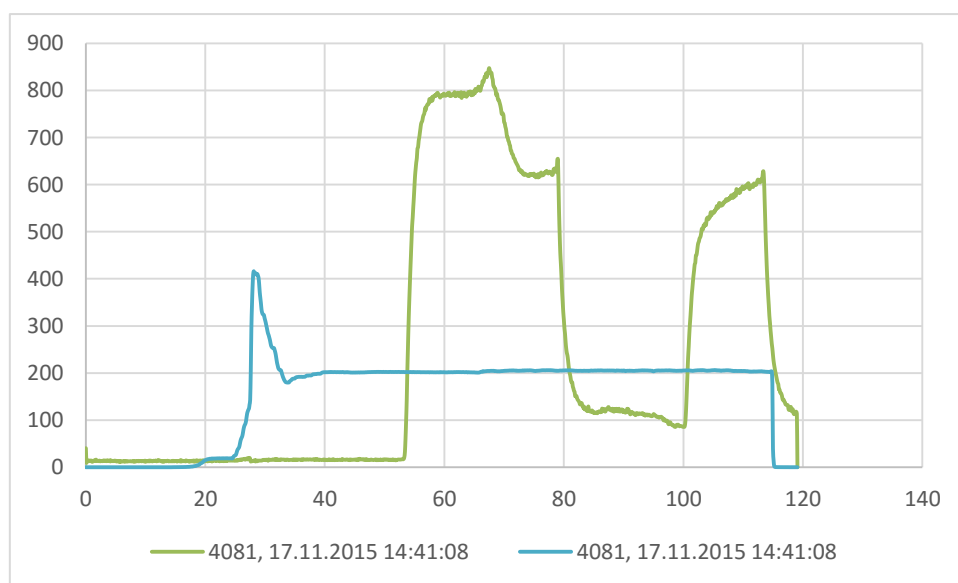
На этих же рисунках приведен энерговклад N , измеряемый в процессе эксперимента. В процессе эксперимента колебания N незначительны. Так же, как и в воздухе, давление газа в процессе эксперимента изменяется незначительно.

Сравнение характера изменения теплового потока в воздухе и азоте показывает их качественное различие. В потоке диссоциированного азота тепловой поток при нанесении покрытий из оксидов металлов (SiO_2 , ZrO_2 , VO_2) и нитрида бора BN существенно возрастает, в то время как в воздухе уменьшается. Эти результаты, особенно для покрытия из SiO_2 , противоречат многочисленным экспериментальным данным, в которых получены низкие значения каталитичности SiO_2 и кварцевых стекол при относительно низких температурах ($T_w \leq 500 \text{ K}$) в диссоциированном азоте [19].

Учитывая это, некоторые из экспериментов в потоке воздуха были повторены. На рис. 20, а и б приведены результаты измерений тепловых потоков в азоте и воздухе при нанесении покрытия из оксида ванадия VO_2 , полученные в двух последовательно проведенных экспериментах при $N = 200 \text{ кВт}$ и $p = 25 \text{ мбар}$. В качестве несущего газа в порошковом питателе использовался азот.



а)

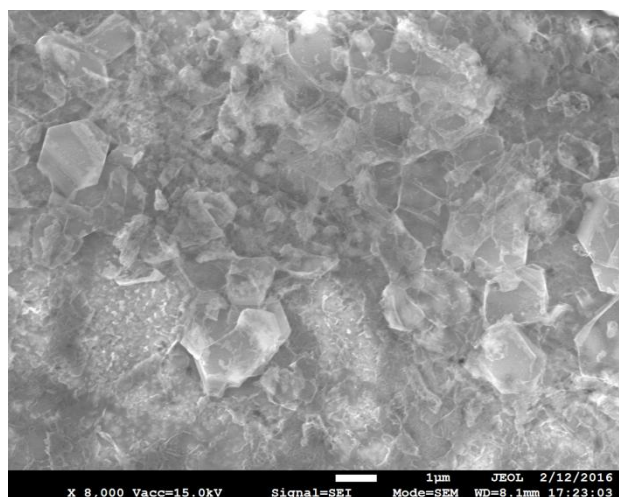


б)

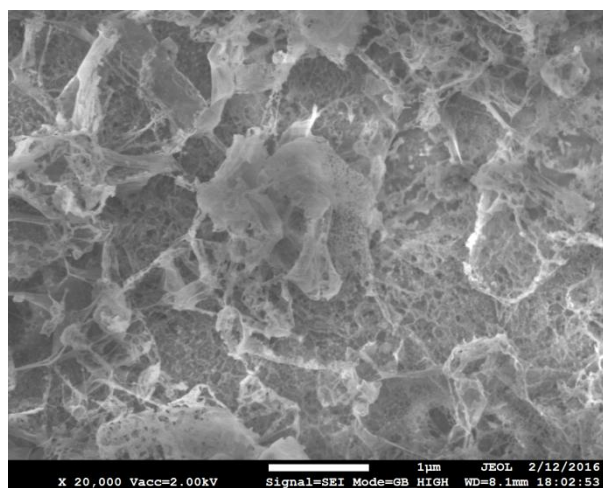
Рис. 20. Тепловой поток на Cu и VO_2 : а) – в потоке азота, б) – в потоке воздуха

Повторные эксперименты подтвердили полученные ранее результаты в экспериментах № 3759 и 3760. В потоке азота при повторном вводе калориметра с покрытием из VO_2 тепловой поток несколько уменьшился, а в потоке воздуха сохранил свое значение. С покрытиями из SiO_2 , ZrO_2 повторные эксперименты в воздухе показали результаты, аналогичные полученным в первой серии экспериментов (см. рис. 4–6). Пикок на кривой теплового потока в воздухе связан с увеличением расхода плазмообразующего газа при включении порошкового питателя.

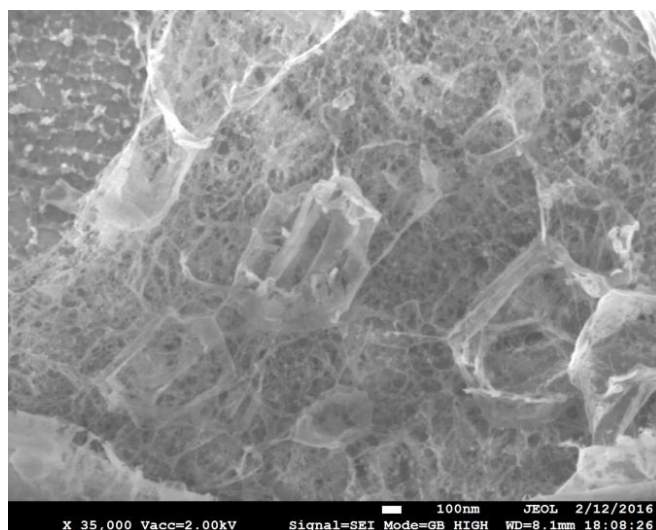
На рис. 21–24 представлены фотографии поверхности образцов с покрытиями, полученными в потоке диссоциированного азота при разных увеличениях.



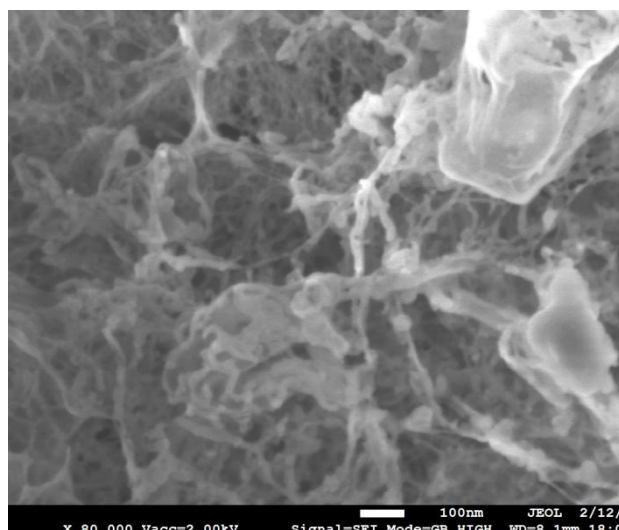
Увеличение 8000 раз



Увеличение 20000 раз

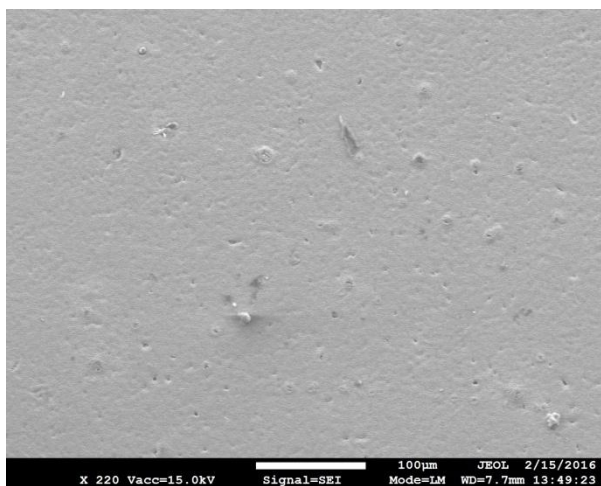


Увеличение 35000 раз

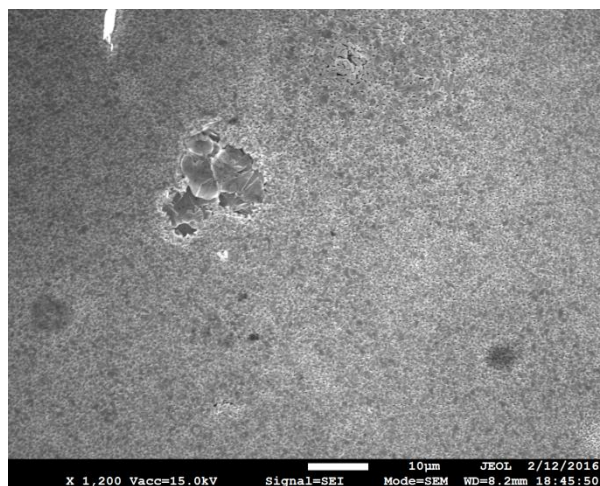


Увеличение в 80000 раз

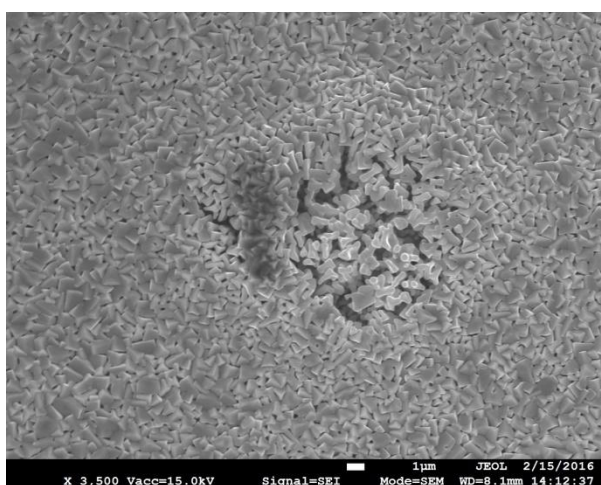
Рис. 21. Изображение СЭМ покрытия из BN в азоте



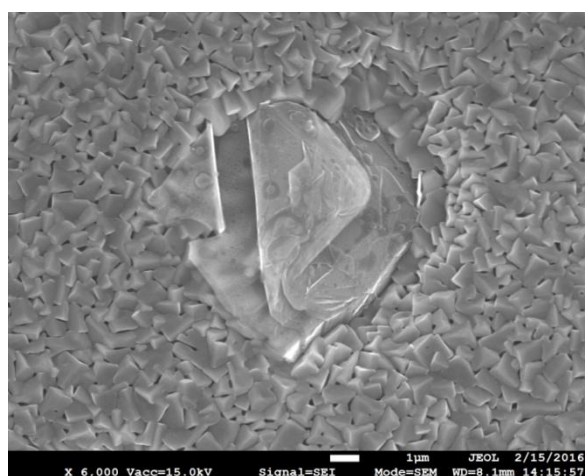
Увеличение 220 раз



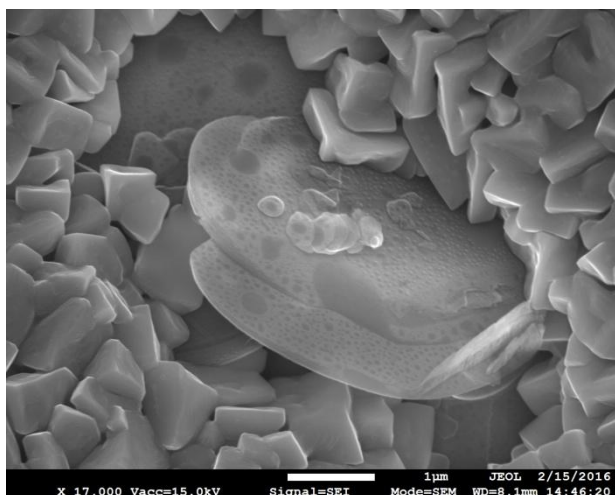
Увеличение 1200 раз



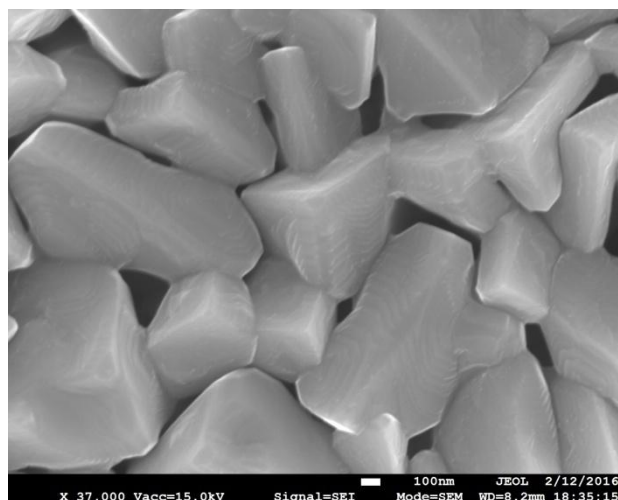
Увеличение 3500 раз



Увеличение 6000 раз

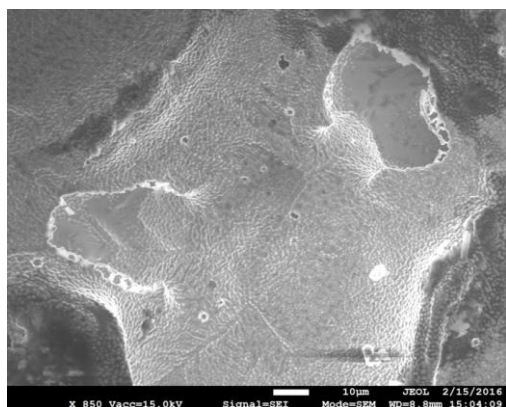


Увеличение 17000 раз

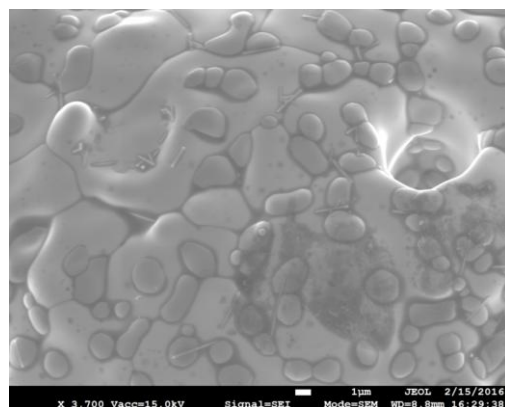


Увеличение 37000 раз

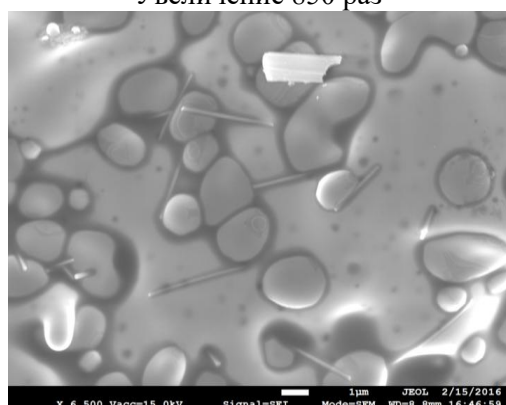
Рис. 22. Изображение СЭМ покрытия из SiO₂ в азоте



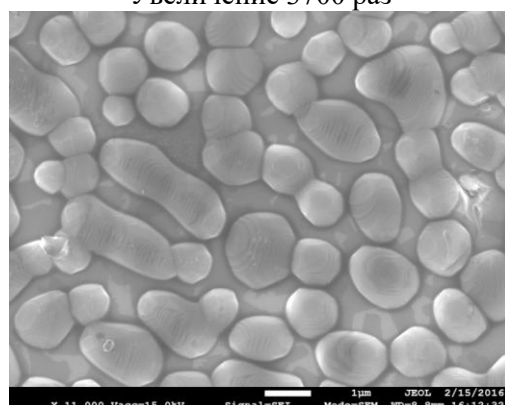
Увеличение 850 раз



Увеличение 3700 раз

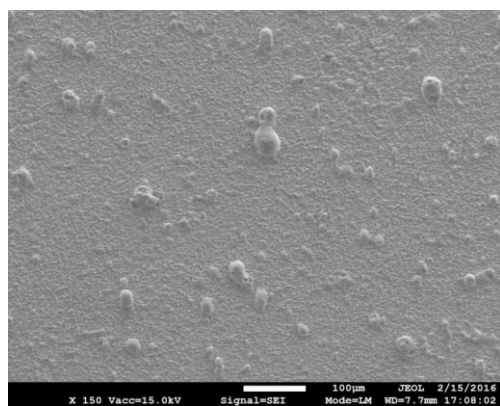


Увеличение 6500 раз

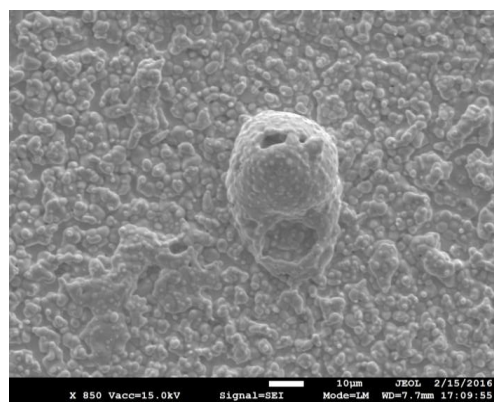


Увеличение 11000 раз

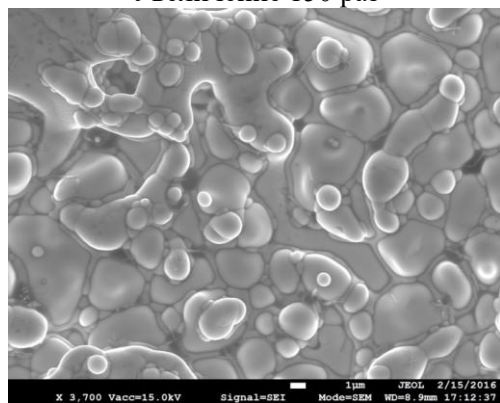
Рис. 23. Изображение СЭМ покрытия из ZnO_2 в азоте



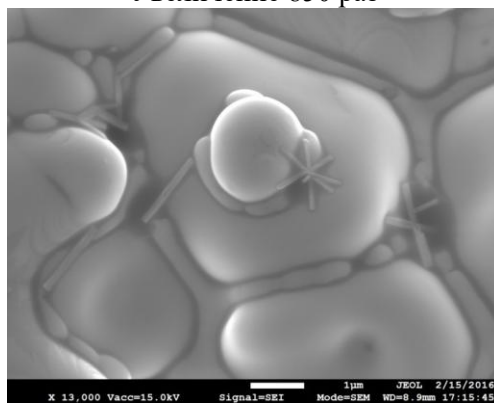
Увеличение 150 раз



Увеличение 850 раз



Увеличение 13000 раз



Увеличение 37000 раз

Рис. 24. Изображение СЭМ покрытия из VO_2 в азоте

Важную информацию об элементном составе покрытия дает рентгеновская спектроскопия. На покрытие из нитрида бора рентгеновские спектры (рис. 25) снимались в трех точках поверхности, показанных на электронном изображении. Содержания химических элементов (в атомных %), полученные в этих трех точках, приведены в Табл. 4.

Содержания химических элементов в покрытии существенно различаются от точки к точке. Наличие кислорода в покрытии, нанесенном в потоке азота, обусловлено, скорее всего, с образованием на подложке оксида меди (CuO), а также достаточно длительным контактом покрытия с атмосферным кислородом после эксперимента. Наличие углерода в рентгеновских спектрах также может быть связано с адсорбцией углекислого газа, содержащегося в атмосфере.

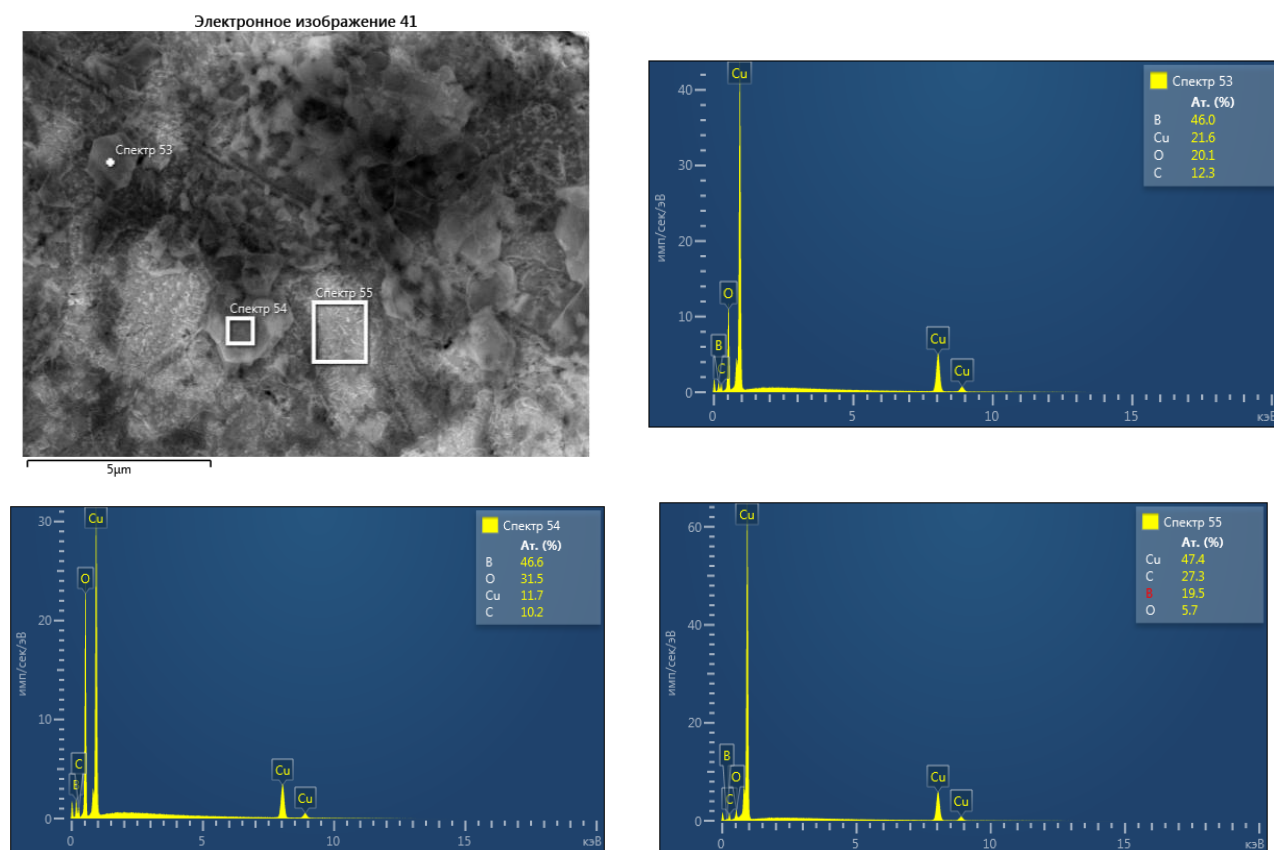


Рис. 25. Электронное изображение и спектры рентгеновских фотоэлектронов в разных точках медной пластинки с покрытием из BN

Таблица 4

Элемент	Атомный % (спектр 53)	Атомный % (спектр 54)	Атомный % (спектр 55)
B	46.0	46.6	19.5
C	12.3	10.2	27.3
O	20.1	31.5	5.7
Cu	21.6	11.7	47.4
Итого:	100 %	100 %	100 %

4. Обсуждение результатов

Проведенные исследования методом СЭМ показали, что практически все покрытия имеют сложную структуру поверхностного слоя. Все покрытия, нанесенные на предварительно очищенный медный ТЭВ в потоке диссоциированного воздуха, показали хорошую адгезию и стабильность. Величина теплового потока после нанесения покрытия изменялась незначительно при воздействии плазменного потока (см. рис. 3–10). В диссоциированном азоте после нанесения покрытия тепловой поток не был стабильным (см. рис. 16–19).

Неожиданными результатами, полученными в представленных экспериментах, является увеличение теплового потока при нанесении порошков оксидов металлов (Si, Zr, V) на медный калориметрический датчик в потоке диссоциированного азота. Это свидетельствует о том, что покрытие, нанесенное в азоте, имеет сильно развитую структуру. Электронные изображения, полученные методом СЭМ, подтверждают этот факт. При большом увеличении (80000 раз) в покрытии из BN заметны волокнистые наноструктуры (см. рис. 21), которые существенно увеличивают активную площадь поверхности, а вместе с этим и вероятность рекомбинации.

В диссоциированном воздухе структура поверхностного слоя покрытия BN имеет менее развитую структуру. Волокнистые наноструктуры (см. рис. 11) при большом увеличении (70000 раз) отсутствуют. Такой структуре покрытия соответствует и меньшая каталитическая активность.

Увеличение теплового потока на покрытиях в потоке азота по сравнению с медью (или её оксидом) свидетельствует о том, что медь не является идеальным катализатором реакции рекомбинации атомов азота. Эти данные согласуются с результатами сравнительного анализа каталитических свойств материалов от структуры их поверхностного слоя, проведенными в [14].

5. Заключение

1. Разработан способ нанесения покрытий на охлаждаемую подложку, являющуюся тепловоспринимающим элементом калориметрического датчика теплового потока проточного типа. В условиях проводимых экспериментов (низкие давления, высокие степени диссоциации молекул) важной характеристикой материала, влияющей на теплообмен, является каталитичность в отношении реакций гетерогенной рекомбинации атомов. Предложенный способ позволяет проводить измерения теплового потока к предварительно очищенной медной поверхности и к поверхности с нанесенным покрытием в одном запуске ВЧ-плазмотрона и проводить сравнительный анализ нанесенных покрытий по значениям вероятности гетерогенной рекомбинации атомов.

2. Разработанный способ опробован на покрытиях из оксидов металлов Si, Zr, V, Ti и нитриде бора (BN) в потоках диссоциированного воздуха и азота при низких температурах подложки $T_w = 300 \div 400$ К. Этот способ может быть использован и для изучения свойств покрытий, наносимых на подложки из металлических и композиционных материалов при высоких температурах. Измерения температуры поверхности в этом случае наряду с термопарами может проводиться оптическими методами с использованием ИК-камер. Для анализа структуры и состава поверхностного слоя покрытий были использованы современные методы и аппаратура: сканирующая электронная микроскопия и спектроскопия рентгеновских фотоэлектронов. Эти методы исследований позволяют получать количественную информацию о составе и структуре поверхностного слоя, необходимую для дальнейшего совершенствования свойств наносимых покрытий.

Литература

1. Лясников В.Н., Украинский В.С. Богатырев Г.Ф. Плазменное напыление покрытий в производстве изделий электронной техники/ Изд-во Сарат. Ун-та, 1985, С. 200.

2. Теория и практика газотермического нанесения покрытий. Тезисы докладов X Всесоюзного совещания, июнь 1985 г., г. Дмитров.
3. Fuller J., Sacks M. Special Section: Ultra-High Temperature Ceramics // Journal of Materials Science, Vol. 39, No. 19, 2004, pp. 5885–6066.
4. Fuller J., Blum Y., Marschall J. Topical Issue on Ultra-High Temperature Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. Vol. 91, No. 5, 2008, pp. 1397–1502.
5. Marschall J., Pejakovic A., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhu S., Ridge J., Fletcher D.G., Asma C.O., Thomel J. Oxidation of ZrB₂-SiC Ultrahigh-Temperature Ceramic Composites in Dissociated Air // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. Vol. 23, No. 2, April-June 2009.
6. Воинов Л.П., Залогин Г.Н., Лунёв В.В., Тимошенко В.П. Сравнительный анализ лабораторных и натурных данных о каталитичности материалов теплозащиты ЛА “Бор” и “Буран” // Космонавтика и ракетостроение, 1994, № 2, С. 51–57.
7. Баронец П.И., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. и др. Отработка теплозащитных материалов орбитального корабля “БУРАН” на индукционных плазмотронах // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации, 1990, 1991 гг. – М.: Наука. 1991. С. 41–52.
8. Lozino-Losinsky G., Timoshenko V. Lessons Learned from the Bor Flight Campaign // Proceedings of the European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles, 1998, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, ESA SP-426, pp. 675–683, 1988.
9. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т.2. Под ред. Фортova В.Е. М.: «Наука». С.634.
10. Конвективный теплообмен летательных аппаратов. Под редакцией докт. техн. наук Б.А. Землянского. Из-во ФИЗМАТЛИТ. 2014 г.
11. Breen J., Delgass W.N., Nordine P.C. Rosner D.E. Catalysis study for space shuttle vehicle thermal protection systems // NASA. Report. CR-134124. 1973.
12. Залогин Г.Н., Красильников А.В., Рудин Н.Ф., Попов М.Ю., Кульницкий Б.А., Кириченко А.Н. Синтез углеродных наноструктур в высокочастотном индукционном плазмотроне // ЖТФ. 2015, том 88, вып. 5, С. 100–105.
13. Залогин Г.Н., Красильников А.В., Пластинин Ю.А., Рудин Н.Ф. Получение углеродных нанотрубок в плазме высокочастотного газового разряда и их идентификация // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2012. Т. 13, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2012-13-1/articles/298/>
14. Брылкин Ю.В., Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л., Рудин Н.Ф. Влияние структуры поверхности материалов на их каталитическую активность // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2015. Том 16, вып. 3. <http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-3/articles/600/>
15. Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б. и др. Высокочастотный плазмотрон - установка для исследований аэрофизических проблем с использованием высокоэнтальпийных газовых потоков // Космонавтика и ракетостроение, 1994, № 2, С. 22–32.
16. Власов В.И., Залогин Г.Н., Красильников А.В., Кусов А.Л., Погорнева Т.М. Использование высокочастотных индукционных плазмотронов для промышленного получения наноструктурированных материалов и нанесения покрытий. «Интеграл» Из-во ООО «Энергоинвест». № 1(45) январь-февраль 2009 г. С. 16–18.
17. Анчуков К.Е. Нанесение функциональных покрытий различного назначения плазмохимическим методом на индукционном высокочастотном плазмотроне. Космонавтика и ракетостроение, 2014, № 3, С. 150–155.
18. Справочник по авиационным материалам. Цветные сплавы, ч.2. Под научн. ред. Кишкина С.И., Фриндландера И.Н. Из-во Машиностроение. 1966. С. 473.

Статья поступила в редакцию 29 декабря 2016 г.