

УДК 629.7.023

Ст.С. Солнцев

ЭРОЗИОННОСТОЙКИЕ ВЛАГОЗАЩИТНЫЕ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ МНОГОРАЗОВОЙ ТЕПЛОЗАЩИТЫ ОРБИТАЛЬНОГО КОРАБЛЯ «БУРАН»

Внешние поверхности космического корабля «Буря» закрыты специальными теплозащитными материалами. Однако и сами эти материалы потребовали довольно серьезной защиты от эрозии и попадания влаги. В результате проведенного комплекса работ в ВИАМ были разработаны такие покрытия и технологии их нанесения, в том числе и на летательном аппарате в период между полетами.

Ключевые слова: покрытие, эрозионностойкое, влагозащитное, терморегулирующее, реакционноотверждаемое, теплозащита, стекло, кварцевое, высококремнеземное, волокно, свойства.

External surfaces of «Buran» spaceship had to be covered with special thermal protective materials. In their turn, these materials also needed a reliable protection against erosion and moisture. A number of works carried out at VIAM allowed to develop such coatings and a technology for their application, including application between flights of the spaceship.

Key words: thermoregulating erosion- and moisture resistant reaction-cured coatings, thermal protection, glass, high-silica quartz fibers, properties.

Развитие авиакосмической техники требует создания принципиально новых материалов и технологий [1]. К ним относятся, например, материалы и технологии, обеспечившие успешное создание многоразовой теплозащиты орбитального космического корабля «Буря». Эти работы открыли широкую перспективу для разработки новых высокотемпературных покрытий и композиционных материалов на основе стекла и керамики [2–8]. Теплозащитные плитки из супертонкого кварцевого волокна, гибкая теплоизоляция из алюмосиликатных, высококремнеземных и кварцевых волокон, обладая необходимыми теплоизоляционными и другими важными свойствами, не могли быть применены непосредственно в конструкциях многоразового орбитального корабля (ОК) «Буря», так как не обладали целым рядом других свойств и характеристик, требующихся по условиям эксплуатации космического аппарата, а по некоторым показателям не удовлетворяли требованиям. К ним относятся в частности эрозионная стойкость плитки и «гибкого одеяла», влагонепроницаемость плитки из-за пористости >90%, повреждаемость при механических воздействиях, большая вероятность загрязнения пылевидными частицами и др.

Необходимость и целесообразность создания и применения специальных покрытий для многоразовой теплозащиты МКС «Буря» была обусловлена не только необходимостью компенсации таких недостатков кварцевых плиток, как неудовлетворительная эрозионная стойкость и интенсивная влагонепроницаемость, но также требованиями снижения температуры поверхности многоразового космического корабля за счет переизлучения тепловой энергии в окружающую атмосферу, ограничения реакций гетерогенной

каталитической рекомбинации атомов азота и кислорода земной атмосферы, высокого аэродинамического качества поверхностных слоев покрытий и обеспечения заданных геометрических параметров плиток (минимальная усадка углов плиток с покрытием для обеспечения плотности стыков). Не менее актуальными были вопросы доступности разработанных технологий для промышленного приготовления и нанесения покрытий на сотни тысяч плиток, контроль качества и ремонт покрытий, защита от повреждений в процессе монтажа и эксплуатации и др.

В результате проведенных исследований созданы научные основы синтеза реакционноотверждаемых терморегулирующих эрозионностойких покрытий для МКС «Буря». Разработана серия эрозионностойких терморегулирующих покрытий для защиты волокнистых ультралегких теплоизоляционных материалов многоразового применения:

– покрытие ЭВЧ-4М1У-3 для материала ТЗМК-10 (плотность 0,14 г/см³);

– покрытие ЭВЧ-6 для материала ТЗМК-25 (плотность 0,25 г/см³) с рабочей температурой до 1250°C, термостойкость 105 циклов (-130→1250→20°C по 20 мин каждый), излучательная способность $\epsilon \geq 0,86$, константа скорости каталитической рекомбинации $K_w \leq 2$;

– покрытия ЭВС-4 и ЭВС-6 (для материалов ТЗМК-10 и ТЗМК-25 соответственно) с рабочей температурой до 800°C, с отношением $\alpha_w/\epsilon \leq 0,4$ и термостойкостью 105 циклов (-130→800→20°C по 20 мин каждый);

– фиксирующее покрытие для гибкой волокнистой теплоизоляции с рабочей температурой до 800°C;

– покрытие холодного отверждения ЭВЗ-2 для материала ТЗМК-1700 (с плотностью 0,25 г/см³) с рабочей температурой 1500°C и термостойкостью

105 циклов (20→1500→20°C по 20 мин каждый);
– покрытие ЭВЧ-5 для плиток из материала ВТНК.

Для оперативного восстановления работоспособности плиточной теплозащиты разработаны ремонтные покрытия холодного отверждения ВРЧ-1 (для ТЗМК-10), ВРЧ-2 (для ТЗМК-25), ВРС-1 (для ТЗМК-10), ВРС-2 (для ТЗМК-25) с температурой эксплуатации до 1250°C. Толщина покрытия 0,6–1,5 мм, излучательная способность 0,86.

Применение покрытий позволяет защитить волокнистые теплоизоляционные материалы от эрозионных, механических и химических повреждений, термоударов и перегрева и обеспечить минимальный нагрев поверхности ОК за счет переизлучения поглощенного тепла и низкой каталитической активности.

Создание и освоение в производстве многоразовой тепловой защиты с внешними эрозионно-стойкими влагозащитными терморегулирующими покрытиями обеспечило успешный полет изделий «Бор-4» (искусственные спутники Земли «Космос-1374», «Космос-1445», «Космос-1517», «Космос-1614»), моделирующих полет многоразового космического корабля и последующий орбитальный полет «Бурана». В создании покрытий участвовали: научный руководитель работ докт. техн. наук, профессор С.С. Солнцев, кандидаты технических наук А.Ю. Берсенев, В.А. Розененкова, Е.В. Семенова, В.Б. Кожухова, инженеры Н.В. Исаева, А.Н. Лебедчикова, З.И. Ряховская, Г.А. Соловьева и др.

О влагозащитных эрозионностойких покрытиях для МВКА «Спейс Шаттл»

Известны исследования и патенты [9–12] по разработке покрытий, в которых использовались в качестве компонентов карбид кремния, нитрид кремния и оксид хрома.

Основой этих покрытий были силикатные стекла фирмы «Корнинг Гласс» марок №7913, №7740, высококремнеземное стекло (96% SiO₂), кварцевое стекло. Эти покрытия получали традиционным способом связывания тугоплавких компонентов типа карбида кремния стеклом при весьма высоких температурах обжига (>1300°C). В этом, возможно, следует искать основную причину недостаточной термостойкости указанных покрытий. В процессе испытаний покрытия, предназначенного для работы на плитках из кварцевого волокна при 1260°C, содержавшего >90% (по массе) оксида и карбида кремния, возникли трещины уже после 20 циклов термических нагружений (20→1260→20°C по 20 мин каждый), тогда как покрытие должно выдерживать без растрескивания не менее 100 термоциклов.

Создание реакционноотверждаемого стекла (RCG) связано с разработкой покрытий для плиточной теплозащиты американского многоразового корабля «Спейс Шаттл», необходимостью преодоления больших технологических трудностей

при формировании покрытий на теплоизоляционном материале из кварцевого волокна, а также со специфическими требованиями, предъявляемыми к повторно используемой теплоизоляции. С учетом новизны вопроса и перспективности применения реакционноотверждаемых стекол рассмотрим некоторые особенности таких стекол, известные из литературных данных, применительно к подложкам из кварцевого волокна. Из работ [13–17] следует, что к покрытиям для теплоизоляционных плиток из аморфного кварцевого волокна предъявляются весьма разнообразные и, отчасти, противоречивые требования. Покрытие должно выдерживать рабочую температуру до 1260°C, причем нагрев до столь высоких температур многократный, повторяющийся не менее 100 раз. Температурные градиенты и исключительно резкие термические удары, которым подвергается покрытие, превышают 1000°C и также являются многократными. Необходима высокая термостойкость покрытия, так как одна из его функций состоит в защите высокопористой подложки от попадания атмосферной влаги. Образование трещин в покрытии в результате термических ударов привело бы к проникновению влаги в плитки теплоизоляции, увеличению ее массы и другим нежелательным эффектам. Интенсивный нагрев и очень высокая температура могут сопровождаться физическими процессами (сублимация, испарение и т. п.), а также взаимодействием компонентов газовой среды, подложки и покрытия. Это предопределяет необходимость физико-химической стабильности системы покрытие–подложка. Для предупреждения возможной кристаллизации (кристобалитизации) волокна из оксида кремния, сохранения аморфного состояния волокна в условиях высоких рабочих температур, для получения этого волокна используется оксид кремния чистотой не менее 99,7%. Кристаллизация кварцевого стекла, как известно, сопровождается образованием кристобалита и растрескиванием изделий. Чистота волокна и отсутствие его взаимодействия с покрытием также являются важными условиями, обеспечивающими надежную работу системы покрытие–подложка.

Важнейшее требование, предъявляемое к покрытиям этого типа, состоит в обеспечении высокой излучательной способности защитного слоя. Согласно литературным данным [18, 19], степень черноты покрытия должна быть не менее 0,8 и быть стабильной в процессе многократных воздействий высокой температуры и других эксплуатационных факторов. Состояние и свойства покрытия не должны изменяться при действии высокоскоростного газового потока и в результате трения потока о покрытие при вхождении летательного аппарата в плотные слои атмосферы. Кроме того, специфика материала защищаемой подложки, на которую наносится покрытие, предъявляет ряд технологических требований, в

частности необходимость обжига покрытия при температурах меньших или равных температуре эксплуатации во избежание недопустимой величины деформации и усадки плиток низкоплотной волокнистой кварцевой теплоизоляции.

За рубежом были изучены [12–17] различные композиции с целью получения покрытий, соответствующих приведенным основным требованиям. Особенность исследований заключалась в подборе составов с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) – для получения удовлетворительного согласования с температурным расширением кварцевого стекла – и высокой тугоплавкостью. Испытывали керамические композиции на основе силикатов лития и алюминия. Удовлетворительных результатов получить не удалось, что объясняется летучестью оксида лития при высокой температуре и низком давлении, а также загрязнением материалом покрытия кварцевой волокнистой подложки и соответственно ее кристаллизацией.

Исследовалась также группа покрытий, состоящих из композиций на основе стекол с очень низким ТКЛР. Недостатками покрытий были интенсивная кристаллизация при 1200°C и выше, загрязнение и кристаллизация подложки, очень высокая температура обжига (>1300°C).

Наиболее перспективными оказались боросиликатные стекла, отличающиеся сравнительно низкими значениями ТКЛР и достаточно высокой стабильностью свойств при высоких температурах. Испытывали боросиликатные стекла высокой чистоты. Для предупреждения загрязнения и кристаллизации подложки содержание щелочных оксидов в составах исходных стекол не превышало 0,1% (по массе). Однако боросиликатные стекла высокой чистоты не обеспечивали получения удовлетворительного покрытия при температурах обжига <1260°C из-за плохого спекания при этих температурах – они проявляли склонность к кристаллизации. Попытки снизить температуру обжига путем введения в состав покрытия различных плавней типа фритт на основе щелочного боросиликатного стекла и боросиликатного стекла с высоким (до 30%) содержанием борного ангидрида не дали положительных результатов. Ряд составов оказался непригодным из-за высокой кристаллизационной способности либо по причине недопустимо высокой температуры обжига для получения сплошного защитного слоя.

Неудовлетворительные результаты испытания покрытий, полученных по традиционным технологическим схемам, были дополнены изучением покрытий на основе многофазных фритт, а также композиций с использованием химических реакций окисления-восстановления. В последнем случае предполагалось, что с помощью химических реакций восстановления можно уменьшить содержание кислорода в стекле и тем самым повысить стабильность кварцевого стекла по сравне-

нию с кварцевым стеклом, в котором соотношение количеств кислорода и кремния отвечает стехиометрическому. Обеспечить стабильный ход реакций с участием в качестве восстановителей кремния и углерода не удалось, так как эти компоненты не стабилизировали стекло. Кроме того, окисление углерода сопровождалось газообразованием и вспениванием стекла.

Для МВКА «Колумбия» размер плиток в плане ограничен для предотвращения растрескивания, вызываемого тепловыми и механическими ударами. Большинство плиток имеют квадратную форму: 15×15 см (черные) и 20×20 см (белые); толщина плиток от 0,5 до 13 см. Однако для плиток существует много специальных конфигураций и размеров, которые зависят от их (плиток) местоположения на летательном аппарате. Всего для МВКА «Спейс Шаттл» изготовлено 30769 плиток. Материал плиток представляет собой превосходный изолятор, способный противостоять акустическим нагрузкам: 170 Дб и вибрациям: 35 дюйм²/Гц. Так как кварцевое волокно – оксид, то не требуется защиты от окисления (в отличие от углерод-углерода и ниобия). Покрытие плитки представляет собой боросиликатное стекло. Покрытие черного цвета содержит тетраборид кремния для повышения излучательной способности. В результате окисления тетраборида кремния образуется оксид бора, входящий в состав стекла. Кроме обеспечения необходимых тепловых свойств, покрытие представляет собой барьер против дождя и атмосферной эрозии. Толщина покрытия колеблется от 228 до 381 мкм. Покрытие отступает от нижней части боковых сторон на 5 мм, чтобы мог осуществляться газообмен как во время подъема, так и спуска аппарата. Плитка не должна впитывать воду, так как это может привести к увеличению массы летательного аппарата, отрыву плиток в виброакустической среде или повреждению покрытия при замерзании воды. Плитка на 93% состоит из пустот. Для уплотнения плитки применяют смесь коллоидного оксида кремния и порошка аморфного оксида кремния. Уплотнению подвергается поверхность плитки («шестая»), к которой приклеивается фетровая прокладка. Процесс уплотнения приводит к повышению прочности материала и, следовательно, прочности крепления.

В литературе приводится разнообразная информация о системе теплозащиты ОК «Спейс Шаттл». При входе в атмосферу максимальная температура нагрева действует приблизительно 10 мин, акустические нагрузки могут достигать 165 Дб. Толщина покрытия 0,30–0,38 мм, покрытие наносится за 8 проходов, обжиг продолжается ~2 ч при 1200°C. Плотность покрытия 1,6 г/см³. Внутренняя влагозащита плитки достигается вакуумным разложением силиконового полимера (привес составляет менее 0,5%). Влагозащищенная плитка выдерживает одночасовую имитацию дождя.

Существует два типа покрытий для плиток: «черные» и «белые». Плитки второго типа предназначены для температуры до 650°C, и покрытие наряду с боросиликатным стеклом содержит оксид алюминия для уменьшения поглощения солнечной радиации.

Максимальный допуск на зазор между плитками $\pm 0,4$ мм. Основной размер зазора на нижней части ОК составляет 1,1 мм, в верхней: 1,4 мм – таким образом, зазоры: $1,1 \pm 0,4$ и $1,4 \pm 0,4$ мм соответственно. Во время обжига происходит усадка плиток на величину от 0,05 до 0,75 мм и более. В связи с этим допускаются криволинейные припуски: от 0,05 до 0,31 мм – в горизонтальной плоскости; от 0,05 до 0,43 мм – на углах по вертикали. Так как каждая партия материала обладает индивидуальной усадкой и из каждой изготавливается 50 плиток, то необходимо учитывать индивидуальные особенности каждой партии.

Нанесение покрытий осуществляется с помощью напыления аналогично лакокрасочным работам. Так как каждая плитка имеет индивидуальные размеры и конфигурацию – применяется ручное напыление.

В патенте США №3953646 заявлено двухкомпонентное керамическое покрытие для теплозащитных плиток. Покрытие состоит из изолирующего или барьерного слоя из кварцевого стекла и глазурированного слоя с высокой излучательной способностью. Барьерный слой наносится в виде суспензии толщиной от 0,1 до 0,2 мм, плавленный кварц содержит не менее 99,6% SiO_2 . В водной суспензии твердые частицы составляют 80–90% (по массе), размер частиц таков, что не более 1% задерживается ситом №325. После нанесения суспензии на подложку из пористой волокнистой легковесной кварцевой керамики, ее сушат и обжигают в печи при температурах 930–1370°C (предпочтительно: 1200–1370°C) в течение ~15 мин. Указывается, что большая продолжительность процесса приемлема, но это – бесполезно. Затем перед нанесением второго слоя покрытия производят обдув образцов воздухом. Глазурированный слой состоит из боросиликатного стекла и излучательного агента. Примерами излучательных агентов являются карбид кремния, оксиды хрома, кобальта и никеля, никель-хромовая шпинель, нитрид кремния, отожженная смесь оксидов железа, кобальта и хрома. Особенно предпочтителен карбид кремния, который обеспечивает излучательную способность от 0,89 до 0,93. Высококремнеземное стекло содержит 94% SiO_2 , остальное – флюсующий агент (примером является стекло F7913, которое содержит: 96,5% SiO_2 , 3,5% B_2O_3).

Боросиликатные стекла, обычно используемые в излучательном слое, имеют следующий состав:

– 70–87% SiO_2 , 10–20% B_2O_3 , 2,5% Na_2O , 2% Al_2O_3 ;

– 80,4% SiO_2 , 13,3% B_2O_3 , 4,3% Na_2O , 2% Al_2O_3 .

Такие стекла обычно используют в виде по-

рошка. Высококремнеземное и боросиликатное стекла смешиваются в соотношении от 3:1 до 19:1 (наилучшие результаты – для области от 9:1 до 19:1). Тенденция к образованию волосяных трещин в покрытии возрастает с ростом концентрации боросиликатного стекла. Соотношение «стекло–излучательный агент» находится в области от 50:1 до 4:1, с предпочтительной областью – от 10:1 до 4:1.

Излучательный агент обычно наносится в виде водной суспензии. В качестве суспендирующего агента используется водный раствор метилцеллюлозы (0,5%). Твердое содержимое в суспензии составляет от 10 до 90% (предпочтительно – от 25 до 75%). Излучающий слой толщиной от 23 до 300 мкм наносится в виде кашицы на барьерный слой. После сушки слой обжигается в печи при температурах от 930 до 1370°C, предпочтительно в течение 15 мин. Боросиликатное стекло обеспечивает создание влагонепроницаемого слоя. Описанное покрытие выдерживает термоциклические нагрузки без растрескивания и рекомендовано к применению в качестве покрытия для волокнистой кварцевой изоляции МВКА «Спейс Шаттл».

В патенте США №3955034 описано трехкомпонентное керамическое покрытие для плиток многоразовой теплозащиты «Спейс Шаттл». Сущность изобретения состоит в том, что покрытие состоит из трех слоев:

– кварцевый барьерный слой;

– излучающий слой, состоящий из высококремнеземного стекла и излучающего агента;

– глазурированный слой толщиной от 2 до 4 мм, состоящий из высококремнеземного стекла и боросиликатного стекла в соотношении от 3:1 до 19:1. Этот патент весьма близок по содержанию патенту №3953646.

В патенте США №3810077 заявлено покрытие, имеющее высокое отношение уровня поглощаемой солнечной радиации к излучательной способности в инфракрасной области спектра. Покрытие состоит из окисленных медных чешуек, полимерной связки и растворителя для связки. Окисление медных чешуек может производиться кислородом воздуха при повышенных температурах как до нанесения покрытия, так и после. Диаметр чешуек не более 150 мкм (предпочтительно от 40 до 100 мкм). Толщина чешуек от 0,25 до 2,5 мкм. Окисление проводят при температурах от 38 до 150°C продолжительностью от 5 до 60 мин. Состав (в % по массе): 3–8 окисленных медных чешуек; 1–20 полимерных связок и 19–95 растворителя. Отношение α_s/ξ составляет от 1,8 до 2,60 (где α_s – коэффициент отражения солнечной радиации, ξ – степень черноты). Изобретение предназначено для космических кораблей и ракет в целях контроля теплового баланса.

В патенте США №4046348 описан метод нанесения покрытия из плавленного кварца на подложку из термостойкого неметаллического материала.

ла. Высокотемпературная плазма дугового разряда испускается в направлении подложки. Частицы материала, состоящего из кристаллического кварца, подаются в плазму, где они плавятся и входят в состав плазмы. Такой метод позволяет формировать сплошное покрытие, прочно сцепленное с подложкой на термостойких неметаллических материалах.

Описанные выше покрытия, разработанные до 1973 года, не удовлетворяли многим из предъявляемых к ним требованиям. Они либо вспенивались, либо загрязняли кварцевую подложку, либо требовали высокой температуры формирования, вызывавшей усадку материала, либо уменьшали со временем степень черноты. В итоге в качестве основы было выбрано покрытие на основе реакционноотверждаемого стекла, состоящее из трех слоев: грунтового на основе плавящего кварца, промежуточного (излучающего) из тетраборида кремния и глазуровочного (внешнего) из реакционноотверждаемого боросиликатного стекла. В качестве пигмента применен тетраборид кремния, который при окислении образует боросиликатное стекло. Таким образом, система предъявляемым требованиям уже соответствовала.

Положительные результаты были получены при введении в состав покрытия боросиликатного стекла и борид кремния. Удалось получить большую стабильность покрытия при высокой температуре, уменьшить склонность к кристаллизации и получить сплошной слой покрытия при умеренных температурах обжига. Введение химически активных добавок в матрицу на основе двухфазной боросиликатной фритты позволило группе американских исследователей (Н.В. Гольдштейн, Д.Г. Лейзер и др.) [18] получить реакционноотверждаемое стекло RCG, в наибольшей степени отвечающее предъявляемым требованиям. Стабильные свойства покрытия и механизм получения его при сравнительно невысоких температурах обжига (1200°C) объясняют преимущественно образование фазы из оксида бора между высокосиликатными фазами, что связано с уменьшением содержания кислорода в стекле вследствие химических реакций восстановления. В покрытии RCG в химических реакциях участвуют активная боросиликатная фритта и борид кремния, который одновременно обеспечивает получение высокой излучательной способности покрытия. Преимущество борид кремния особенно явно проявляется на фоне недостатков других компонентов, испытанных с целью получения степени черноты покрытия >0,8 при 1260°C. Испытания карбидов в качестве активной добавки к боросиликатному стеклу показали, что при температуре 1250°C происходит не только взаимодействие карбидов со стеклом, но и окисление этой добавки. В результате окисления образуются газы (оксид и диоксид углерода), вспучивающие покрытие. Использование оксидов хрома, кобальта, железа, гафния, никеля

и других в качестве излучающих компонентов покрытий оказалось неприемлемым из-за нестабильности их при высокой температуре в газовом потоке и загрязнения высокочистого волокна из кварцевого стекла, используемого в теплоизоляционном материале подложки. Эти компоненты инициировали интенсивную кристаллизацию стекла в зоне контакта покрытия с подложкой.

Другой проблемой было создание приемлемой для массового производства технологии приготовления и нанесения покрытий. В этой проблеме можно выделить два главных аспекта – зависимость параметров технологического процесса получения покрытия от свойств материала подложки и особые требования к оборудованию для получения покрытия. Для иллюстрации последнего отметим, что для решения проблемы обжига покрытий для МВКА «Спейс Шаттл» фирмой «Ипсен» была разработана специальная печь с роликовым подом и футеровкой из керамического волокна.

Покрытия, разработанные в ВИАМ, для многоразовой теплозащиты ОК «Буран»

Наряду с заданными тактико-техническими характеристиками покрытия должны противодействовать множеству «повреждающих» факторов и удовлетворять определенным требованиям при эксплуатации ОК «Буран».

Прежде всего они должны обеспечивать:

- эрозионную стойкость плиток и «гибкой» теплозащиты;
- влагозащиту плиток;
- термохимическую устойчивость при 1250°C;
- термостойкость;
- степень черноты >0,8 (для «черных» покрытий);
- отношение коэффициента поглощения солнечной радиации к степени черноты не более 0,4 (для «белых» покрытий);
- низкую каталитичность по отношению к атомам азота и кислорода;
- газоплотность;
- устойчивость во всеклиматических условиях;
- механическую прочность при растяжении – не менее 40 МПа;
- ударо- и морозостойкость;
- микологическую устойчивость;
- акустическую стойкость – не менее 155 Дб;
- вибро- и вакуумную стойкость;
- радиационную стойкость;
- нетоксичность;
- совместимость с материалами кварцевой плитки и «гибкой» теплозащиты;
- коррозионную стойкость;
- топливостойкость;
- стойкость к пылевой и дождевой эрозии;
- устойчивость к окислению;
- ремонтоспособность;
- технологичность.

ной теплозащиты ОК «Буран» требовалось решить следующие проблемы:

- нанести покрытие на очень пористый материал (пористость 93%);

- провести обжиг покрытия без повреждения фазового состава и формы плитки из материалов ТЗМК-10 и ТЗМК-25;

- в результате обжига получить тонкое, прочное, эрозионностойкое, сплошное (влагозащитное), легкое, «черное» с низким значением константы скорости каталитической рекомбинации атомов азота и кислорода терморегулирующее покрытие. Необходимо было обеспечить работоспособность покрытия и всего теплозащитного элемента (ТЗЭ) при температуре 1250°C в течение 105 циклов (20→1250→20°C) по 20 мин каждый.

Первую проблему удалось решить благодаря тщательному подбору гранулометрического состава, вязкости и реологических свойств шликера на основе кварцевого стекла, специальной подготовки поверхности плитки (затирки, шпатлевки и т. п.), а также применив двухстадийную сушку – на воздухе и в сушильном шкафу при температуре не выше 90°C. Обжиг этого «грунтового» покрытия обеспечил получение достаточно плотной и прочной поверхности плитки, на которую стало возможным нанести внешнее покрытие с регламентированной степенью пропитки грунтового слоя.

Вторая проблема оказалась взаимосвязанной с третьей проблемой и весьма схожей с проблемой повышения рабочих температур жаростойких стеклоэмалей, применяемых для защиты деталей газотурбинных двигателей из хромоникелевых сталей и жаропрочных сплавов. Многолетний опыт показал, что температура обжига стеклоэмали должна быть на 200–300°C выше рабочей температуры эмали. Например, для получения эмали на рабочую температуру 1200°C, необходимо проводить обжиг при 1400–1500°C. Однако подобный обжиг недопустим из-за разупрочнения и плавления жаропрочных никелевых сплавов. Максимальная температура обжига стеклоэмалей на деталях из указанных сплавов не должна превышать 1200–1250°C, а температура длительной эксплуатации не более 1000–1050°C. Температуры обжига и эксплуатации покрытий типа тугоплавких эмалей в значительной мере определяются температурной зависимостью вязкости исходной фритты, стекла. Низкая вязкость фритты при температуре обжига эмали способствует получению сплошного глянцевого слоя, прочно закрепленного на металле. Достаточно высокая вязкость эмали при рабочих температурах обеспечивает возможность ее надежной эксплуатации в высокоскоростном газовом потоке.

С целью повышения рабочих температур покрытий, получаемых по шликерно-обжиговой технологии, и обеспечения их работоспособности при 1250°C в ВИАМ разработаны реакционноотверждаемые покрытия.

По технологической схеме реакционного отверждения получают ряд известных покрытий, которые разработаны в ВИАМ и применяются в промышленности для защиты деталей из хромоникелевых сталей, титановых сплавов, а также неметаллических материалов. В покрытиях этого типа химические реакции осуществляются путем взаимодействия с матричным стеклом специальных добавок. В качестве добавок используют силициды, бориды, металлы и неметаллы, обладающие большим сродством к кислороду, и т. п. компоненты.

Эффективным направлением повышения реакционной способности компонентов, входящих в состав реакционноотверждаемых покрытий, является активирование поверхности частиц этих компонентов. Рассмотрим, например, схему процесса реакционного отверждения покрытий активированными частицами дисилицида молибдена.

При обжиге эмали в отсутствие борированного дисилицида молибдена частицы тугоплавкой фритты не образуют высококачественного защитного слоя из-за высокой вязкости фритты. Для получения покрытия готовят смесь порошков дисилицида молибдена и бора, которую подвергают нагреву в безокислительной среде. В результате диффузионного процесса поверхность частиц дисилицида молибдена насыщается бором, образуется двухфазная система «дисилицид молибдена–бор». Приготовленную смесь из тугоплавкой эмалевой фритты и борированного дисилицида молибдена наносят тонким слоем на поверхность металла и обжигают.

При обжиге покрытия борированные частички дисилицида молибдена окисляются кислородом атмосферы печи. На их поверхности формируется жидкая фаза из борного ангидрида. Одновременно идет окисление кремния с образованием его диоксида. Наружные слои жидкой пленки борного ангидрида вступают в реакцию с частицами тугоплавкой фритты, а внутренние – взаимодействуют с диоксидом кремния. В результате реакций внутренние слои этой пленки обогащаются диоксидом кремния. Образуется боросиликатное стекло, которое прочно закрепляется на дисилициде молибдена, защищает его от дальнейшего окисления, предупреждает развитие процесса «силицидной чумы». Внешние слои пленки борного ангидрида сплавляются с частицами тугоплавкой фритты, что приводит к получению высоковязкого боросиликатного промежуточного слоя, скрепляющего частицы фритты и дисилицида молибдена. Итогом этих процессов является формирование при умеренных температурах сплошного тугоплавкого покрытия.

Покрытия этого типа исследовались применительно к защите ниобия. Испытания образцов ниобия с защитным двухслойным покрытием, состоящим из борированного дисилицида молибдена и тугоплавкой эмали, показали, что жаро-

стойкость образцов возросла в 6–8 раз по сравнению с жаростойкостью традиционных силицидных покрытий и тугоплавкой эмали.

Эффект реакционного отверждения отмечался при формировании на стали покрытий с высоким коэффициентом черноты. На образцах коррозионностойкой стали исследовали влияние на степень черноты полного нормального излучения эмалевых покрытий, добавок в эмаль оксида хрома, силицида, карбида хрома, молибдена, вольфрама и т. п. Степень черноты эмалевых покрытий заметно снижается при повышении температуры испытания. Если при 100–200°C степень черноты эмали достигала 0,9, то при 300–400°C она снижалась до 0,86–0,82. Повышение температуры до 500–700°C сопровождалось снижением степени черноты эмали до 0,7–0,65. Введение в состав покрытия тонкодисперсных частиц оксида хрома, карбида хрома и тугоплавких металлов сопровождается повышением степени черноты при 100–200°C до 0,95–0,92, а при температурах испытания 500–700°C – до 0,85–0,82. Однако из-за сравнительно низкой температуры размягчения эмалевой матрицы и слабого влияния указанных добавок на эту характеристику предельные температуры стендовых испытаний и возможность использования покрытия оказались на 150–250°C ниже, чем температура обжига. Испытания покрытия с добавкой тонкодисперсных частиц силицида выявили, что наряду с повышением степени черноты до 0,97 и 0,86 соответственно при 100–200°C и 500–700°C после обжига повышаются вязкость и температура начала размягчения покрытия (на 100–150°C). Отмеченный эффект зависит также от состава эмалевой матрицы, а качество и стабильность свойств покрытия обеспечиваются при тщательном соблюдении параметров технологии получения покрытия, в частности – подготовка поверхности стали, нанесение специального грунтового слоя, длительность мокрого помола компонентов покрытия для получения тонкодисперсных частиц твердой фазы.

Эффект реакционного отверждения замечен при обжиге покрытия на титановых сплавах. Легкоплавкая боросиликатная эмаль хорошо формируется в сплошной защитный слой при температуре обжига 800°C. Степень черноты эмали с добавкой диоксида титана уменьшается на 0,05–0,06 через каждые 100°C при повышении температуры от 200 до 700°C и составляет при 200 и 700°C соответственно 0,88 и 0,62. Сравнение полученных данных с результатами испытаний степени черноты покрытия, в котором вместо диоксида титана в качестве добавки в боросиликатную матрицу использовали дисилицид молибдена и бор, выявило заметные различия в поведении покрытий. Для покрытия с диоксидом титана наблюдается закономерное снижение степени черноты и увеличение деформации под нагрузкой при нагреве образцов от 200 до 700°C. При охлаждении

образцов в том же температурном интервале имеет место обратная тенденция: степень черноты растет, а деформация уменьшается.

В аналогичных условиях испытаний покрытия с добавкой дисилицида молибдена указанные характеристики его практически постоянны. Степень черноты покрытия при нагреве составляет: 0,89 при 200 и 300°C; 0,92 при 400 и 500°C; 0,90 при 600°C; 0,86 при 700°C, а при охлаждении: 0,84 при 700°C и 600°C; 0,86 при 500°C; 0,88 при 400, 300 и 200°C [20].

Реакционноотверждаемые покрытия для плиточной теплозащиты ОК «Буря» получены на основе кварцевых и высококремнеземных стекол и тетраборида кремния. Кварцевые, высококремнеземные и другие силикатные стекла в отличие от металлов не имеют температурной точки плавления. При повышении температуры их вязкость постепенно понижается, а при охлаждении – повышается. В связи с этим обжиг покрытий на плитках из кварцевого волокна регламентировался температурами размягчения и температурной зависимостью вязкости материалов плитки и покрытия. Можно выделить и другие особенности силикатных стекол. Они имеют преимущественно ковалентную химическую связь; нануровень строения; ближний порядок упорядоченности структуры. Именно эти особенности обеспечивают возможность применения стекла при высоких и сверхвысоких температурах, высокие химическую стойкость, твердость, эрозионную и коррозионную стойкость, возможность получения сплошных газонепроницаемых покрытий методами шликерно-обжиговой технологии. Небольшая удельная масса, недефицитность и невысокая стоимость сырья, относительно простая технология получения делают эти материалы конкурентоспособными.

Реакционноотверждаемые покрытия получают по шликерно-обжиговой технологии, используя химические реакции, результатом которых является формирование сплошного защитного слоя при температурах, незначительно превышающих, меньших или равных рабочей температуре покрытия. Вследствие химических реакций устраняются ограничения, связанные с недопустимо высокими температурами обжига. В отличие от силикатных эмалей, формирование которых основано на обратимых процессах перехода эмалевой фритты в вязкотекучее состояние при нагреве до температуры обжига и затвердевании при последующем охлаждении, реакционноотверждаемые покрытия после обжига не могут претерпевать обратимых процессов, характерных для стекол. Следовательно, название этих покрытий достаточно точно передает их основную качественную особенность.

Термическая обработка особо чистых материалов при высоких температурах предъявляет жесткие требования к возможности регулирования

параметров обжига в координатах «температура–продолжительность». Кроме того, необходимо точно контролировать температуру и продолжительность выдержки образцов в зонах обжига и охлаждения с целью снижения брака. Влияние тонковолокнистой высокопористой подложки из кварцевого стекла на параметры ряда технологических операций получения покрытия обусловлено большой чувствительностью материала подложки к воздействию внешних факторов. Аморфное состояние материала подложки из кварцевого волокна обеспечивается высокой чистотой исходного оксида кремния и устранением технологических факторов, способствующих загрязнению волокна. Необходимы весьма строгие меры, предупреждающие попадание загрязнений на высокочистое кварцевое волокно из покрытия, материалов оснастки, из газовой фазы и футеровки печей, жидких и газовых сред, применяемых при помоле, спекании, нанесении, сушке, обжиге и других операциях обработки материалов. В связи с этим в ВИАМ были приняты специальные меры по выбору и очистке оборудования, созданию специальных изолированных помещений и т. п.

Влияние подложки на параметры процесса получения покрытия существенно также из-за того, что плитки различаются между собой по размеру, форме, условиям аэродинамического нагрева. С учетом уникальности каждой плитки и затруднений, связанных с изготовлением «дублирующих плиток», в технологии получения покрытия необходимо учитывать возможность формирования идентичных защитных слоев на каждой из плиток при одинаковых либо весьма близких параметрах технологического процесса. Эрозионностойкие покрытия для плиточной теплозащиты ОК «Буран», изготовленные по разработанной в ВИАМ технологии [21–23], имеют по сравнению с зарубежными аналогами лучшие показатели теплофизических и физико-механических свойств. Покрытие на плитках выполняет очень важную функцию. На гиперзвуковых скоростях полета, когда происходит интенсивный разогрев газа при прохождении ударной волны, возможна диссоциация молекул кислорода и азота с поглощением огромной доли энергии потока. При этом на наиболее напряженных участках траектории спуска ОК «Буран» в атмосфере Земли атомы азота и кислорода успевают достигнуть поверхности корабля и не рекомбинировать в газовой фазе. Если же рекомбинация происходит на поверхности высокоталитического покрытия, то выделяется большая энергия, вызывающая интенсивный нагрев обшивки. Поэтому для гиперзвуковых летательных аппаратов крайне важно использовать покрытия с низкой константой реакции каталитической рекомбинации атомов азота и кислорода. В результате становится возможным снизить температуру, например носового кока, на 300°C [24].

Достоинства и недостатки материала плиток в значительной мере регламентируют свойства материалов и параметры технологического процесса получения реакционноотверждаемого покрытия. В частности, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), термостойкость, чистоту материалов покрытия, а также процессы подготовки этих материалов (измельчение, просеивание, перемешивание и др.), нанесения и обжига покрытия. Одно из важных противоречий состоит в том, что после обжига требуется быстрое охлаждение покрытия, тогда как этому препятствует медленное охлаждение подложки из-за ее низкой теплопроводности. Кроме того, возможна деформация (усадка) раскаленного материала подложки, находящегося в пластичном состоянии при 1200–1300°C, в результате взаимодействия с формирующимся, а затем быстро затвердевающим покрытием. Процесс реакционного отверждения реализуется благодаря частичному окислению тетраборида кремния и последующему образованию в результате химической реакции боросиликатного стекла. Это стекло сплавляется специально приготовленными тонкодисперсными частицами высококремнеземного стекла. Положение частиц тетраборида кремния в слое покрытия оказывает влияние на степень окисления их и на процесс реакционного отверждения при обжиге. Частицы тетраборида кремния, расположенные во внутренних слоях покрытия и на границе с материалом подложки, окисляются меньше, чем на поверхности покрытия и в слоях, прилегающих к ней. Образование боросиликатного стекла при окислении частиц тетраборида кремния на поверхности покрытия препятствует диффузии кислорода из атмосферы печи к внутренним слоям покрытия и, соответственно, окислению частиц тетраборида кремния в этих слоях.

Для формирования эрозионностойких реакционноотверждаемых терморегулирующих покрытий использовали три типа химических реакций: окисления-восстановления, стеклообразования и спекания [25].

В реакциях окисления-восстановления исходных компонентов покрытий могут участвовать, например, атмосферный кислород, кремний, бор, бориды, силициды типа MoSi_2 , SiB_4 . Особый интерес представляют процессы образования новых структурных форм из бескислородных соединений и оксидов, имеющих один, два и даже три одинаковых элемента-стеклообразователя – к ним относятся прежде всего кремний и бор. При разработке эрозионностойких покрытий для плиточной теплозащиты МКС «Буран» автором совместно с сотрудниками создана технология получения и изготовлены опытные партии тетраборида (SiB_4) и гексаборида (SiB_6) кремния. Применение этих соединений в «черных» покрытиях обеспечило не только весьма высокую степень черноты (>0,9), низкие каталитические характеристики

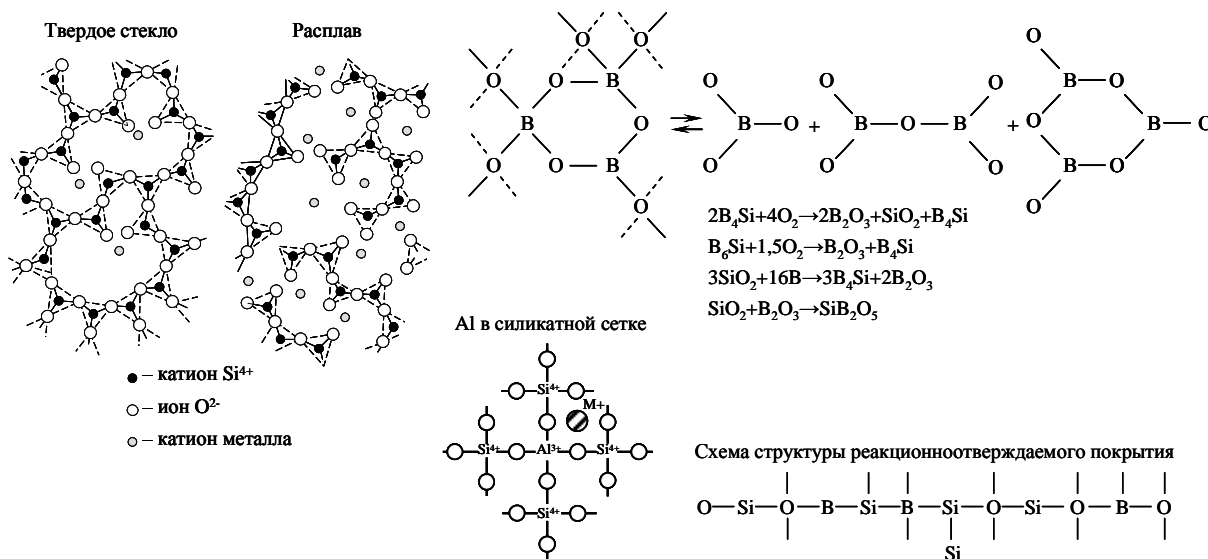


Рис. 1. Схематическое изображение структуры стеклопокрытий

поверхности многоазового космического корабля, но и за счет окситермических реакций боридов кремния с матричным высококремнеземным стеклом весьма высокую термостойкость, термостабильность, а также формирование огннеполированной поверхности плиток с высоким аэродинамическим качеством. Возможность получения столь высоких характеристик покрытия объясняется, по мнению автора, формированием уникальной структуры материала в результате химических реакций между кислородом атмосферы, боридами кремния и матричным высококремнеземным стеклом. При этом важнейшее значение имеет образование уникальной химической связи между оксидной и бескислородной составляющими вещества покрытия (рис. 1). В результате покрытие, вероятно, работает как вязкоупругое тело, что обеспечивает высокие термостойкость и термоупругость (рис. 2).

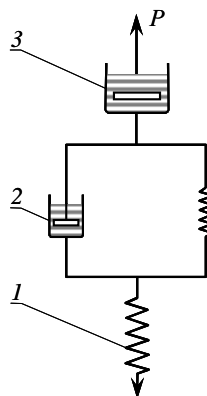


Рис. 2. Модель вязкоупругого тела: 1 – упругий элемент; 2 – неупругий элемент; 3 – вязкий элемент

Качество покрытий зависит от свойств гидросуспензий, используемых в технологическом про-

цессе. Кварцевые гидросуспензии обладают плохой седиментационной устойчивостью, что отрицательно влияет на технологичность покрытий. Расслоение частиц твердой фазы гидросуспензий затрудняет управление процессами реакционного отверждения. Причины седиментационной неустойчивости гидросуспензий связаны с термодинамикой и кинетикой процессов. Термодинамический процесс связывают с большой положительной поверхностной энергией полидисперсных частиц системы. Уменьшение поверхностной энергии происходит в результате самопроизвольной коагуляции и оседания частиц. Для предупреждения коагуляции уменьшали поверхностную энергию частиц, вводя в гидросуспензию электролиты. Кинетический процесс обусловлен оседанием частиц под действием силы тяжести по закону Стокса. В этом случае для повышения седиментационной устойчивости увеличивали плотность твердой фазы или вязкость дисперсионной среды.

Результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) показывают, что процессы реакционного взаимодействия компонентов покрытий наиболее активно протекают при температурах $<1000^\circ\text{C}$. Заметных экзо- и эндотермических эффектов в покрытиях при температуре $>1000^\circ\text{C}$ не отмечено, что может свидетельствовать о термодинамической устойчивости исследованных композиций.

Интересная тенденция замечена при испытаниях на термостойкость. Образцы реакционноотверждаемых покрытий оказались более термостойкими, чем образцы высококремнеземных тугоплавких эмалей и покрытий из кварцевого стекла, ТКЛР которых был в 1,5–2 раза меньше, чем у реакционноотверждаемых покрытий. Этот факт объясняется принципиально разными механизмами работы реакционноотверждаемых покрытий (по сравнению с эмальями) при резких температурных перепадах.

Определенный вклад в повышение термостойкости, возможно, вносят прослойки из боросиликатного стекла, скрепляющие тугоплавкие частицы высококремнеземного стекла. Эти прослойки могут способствовать релаксации термоупругих напряжений. Кроме того, благоприятное сочетание в покрытиях частиц стекол с разной вязкостью позволяет предположить возможность работы защитного слоя по схеме вязкоупругого тела. В этом случае при действии теплового удара прослойки из боросиликатного стекла обеспечивают возможность вязкого течения, а частицы тугоплавкой фритты – деформацию в упругой области, так как при охлаждении покрытия до температуры, например, 1000°C частицы тугоплавкой фритты уже успевают затвердеть, тогда как обволакивающая их очень тонкая боросиликатная прослойка сохраняет некоторую пластичность.

Для неметаллических подложек, отличающихся очень низкой теплопроводностью и повышенной усадкой, рассматривались другие механизмы снижения напряжений. По одному из таких механизмов покрытие вызывает деформацию подложки при температурах, при которых термоупругие напряжения в покрытии уже малы из-за его затвердевания. В результате опасные растягивающие напряжения воспринимаются подложкой, а компенсируются деформацией. По другому механизму устойчивость покрытий при резком охлаждении объясняется сменой растягивающих напряжений в покрытии на сжимающие. Изменение знака напряжений может иметь место в том случае, если ТКЛР покрытия больше, чем у подложки, и если подложка остывает намного медленнее покрытия, которое очень быстро затвердевает. В этом случае реализуется процесс, подобный проходящему при закалке стекла.

Установлено, что формирование и свойства реакционноотверждаемых покрытий для плиточной теплозащиты на основе супертонкого кварцевого волокна определяются следующими основными факторами:

- химическим составом исходных компонентов;
- чистотой исходных компонентов (составом и количеством примесей);
- гранулометрическим составом исходных порошков и их смесей;
- средством к кислороду компонентов покрытий;
- реакционной способностью исходных компонентов покрытий и продуктов реакций этих компонентов с кислородом печной атмосферы и между собой;
- совместимостью компонентов исходных смесей и продуктов реакций;
- количеством и свойствами жидкой фазы (при формировании покрытий) и стеклофазы;
- составом и свойствами защищаемой подложки;
- параметрами процесса нанесения полидисперсных гидросуспензий (давление воздуха при напылении, вязкость гидросуспензий, темпера-

турно-временные параметры сушки, степень расслоения и др.);

- температурно-временными параметрами обжига и охлаждения после обжига покрытий;
- процессами взаимодействия на границах покрытия и подложки;
- точным соблюдением технологии, отличающейся малыми допусками на величину отклонений контролируемых параметров;
- необходимостью применения робототехники, механизации технологических процессов для обеспечения воспроизводимости и точности выполнения операций;
- выполнением специальных требований к оборудованию, оснастке и т. п. для устранения возможного влияния на точность соблюдения технологического процесса.

Эксперименты по синтезу составов покрытий были начаты в марте 1976 г. на образцах из авиационных теплоизоляционных материалов АТМ-9, АТМ-10, АТМ-13, АТМ-14 на основе высококремнеземного и алюмосиликатного стеклянного волокна. В июне 1976 г. разработано первое покрытие, которому присвоена марка ЭВЧ-1, со свойствами:

Плотность, г/см ³	2,2–2,5
Толщина, мм	0,1–0,2
ТКЛР (при 700°C): $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	3,5
Степень черноты при температуре, °C:	
100	0,96
800	0,93
Влагостойкость, %	100
Термостойкость при цикле 20↔1200°C, теплосмен	75.

В июне 1976 г. разработана и направлена на НПО «Молния» технологическая рекомендация на покрытие ЭВЧ-1, которое наносилось на плитки из материалов АТМ-13 и АТМ-14. Часть плиток испытывалась в лаборатории «Технологические покрытия и керамоподобные материалы» (ВИАМ) на термостойкость по режиму: 20↔1200°C с выдержкой при 1200°C в течение 20 мин, а другая часть передана другим лабораториям ВИАМ и НПО «Молния» для испытаний. По заданию заместителя министра И.С. Силаева было изготовлено 100 плиток для испытаний в ЦАГИ. Испытания на термостойкость не показали соответствия требованиям ТЗ по термостойкости и температуростойкости, так как требованиям ТЗ не соответствовали материалы подложки. В связи с этим разработано покрытие ЭВЧ-2 и определены основные параметры технологии приготовления и нанесения покрытия на материалы АТМ-11 и АТМ-14. Свойства покрытия ЭВЧ-2:

Плотность, г/см ³	2–2,2
Толщина, мм	0,25–0,35
ТКЛР (при 700°C): $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	1,1
Степень черноты при температуре, °C:	
600	0,91
1200	0,87.

Подготовлена директивная технология получения покрытия, изготовлена партия покрытия ЭВЧ-2 и плитки с этим покрытием. Проведенные испытания показали необходимость дальнейшего улучшения свойств и технологии материалов плитки и покрытия.

В 1977 г. было разработано покрытие ЭВЧ-3 для плиток на основе французского кварцевого волокна (ТЗМК-1300), а затем и для плиток из отечественного кварцевого волокна (табл. 1).

Разработка покрытия ЭВЧ-4

В результате дальнейших лабораторных исследований разработано покрытие ЭВЧ-4, удовлетворяющее основным требованиям технического задания:

Плотность, г/см³ 2
 ТКЛР (при 700°C): $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$ 0,7–1,1
 Степень черноты в интервале температур 85–300°C >0,86.

Основными компонентами покрытия стали кварцевое стекло (аморфный диоксид кремния) и боросиликатное стекло, серийно выпускаемые промышленностью, а также тетраборид кремния, получаемый в лаборатории «Технологические покрытия и керамоподобные материалы» (ВИАМ). Относительно высокое содержание в покрытиях аморфного диоксида кремния (>90% по массе) обеспечило низкие значения ТКЛР: $1,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (покрытие) и $(0,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (подложка), что дало совместимость покрытия и подложки.

Боросиликатное стекло обеспечивало образование влагозащитного слоя покрытия. Введение тетраборида кремния придало покрытию высокую степень черноты и стабилизировало фазовый состав покрытия. Для термостойких материалов на основе кварцевого стекла важно сохранение их аморфного состояния при теплосменах, так как необратимая кристаллизация резко увеличивает их ТКЛР и снижает термостойкость. Тетраборид кремния, являясь компонентом, увеличивающим степень черноты, одновременно подавляет кристаллизацию покрытия, которое почти целиком состоит из кварцевого стекла. В табл. 2 приведены результаты рентгенофазового анализа покрытий из кварцевого стекла с 10% тетраборида кремния после термообработки при 1250°C в течение 6 ч.

Из полученных данных видно, что введение тетраборида кремния значительно снижает кристаллизационную способность кварцевого стекла.

Температура формирования покрытия ЭВЧ-4 была ограничена 1180°C, так как при дальнейшем повышении температуры поверхность плитки претерпевала деформацию из-за присущей материалу плитки усадки.

Из-за отсутствия методов и аппаратуры определения прочностных характеристик покрытия при повышенных температурах, единственной возможностью оценить термостойкость плитки с покрытием (в условиях, близких к эксплуатационным) было термоциклирование в тепловвакуумных камерах ЦАГИ.

Таблица 1

Сравнительные свойства отечественного и зарубежных покрытий

Свойства	Показатели свойств покрытий			
	по ТЗ	0050 (США)	RCG (США)	ЭВЧ-3
Рабочая температура, °C	-130–1250	1250	650–1260	1250
Плотность d , г/см ³	До 2	~2	~2	2,0–2,2
Толщина, мм	До 0,5	~0,4	~0,5	0,4–0,5
ТКЛР (700°C): $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	0,7–1,1	~0,7	–	0,7–1,1
Степень черноты	>0,8	>0,8	>0,8	0,83–0,90
Влагозащитность	Влагозащитное	Влагозащитное	Влагозащитное	Влагозащитное
Технология приготовления	–	Шликерная	Шликерная	Шликерная
Режим сушки	–	Сушка при 120°C в течение 30 мин	Сушка при 120°C в течение 60 мин	Сушка при 150°C в течение 60 мин
Режим обжига	–	Обжиг: 1 слой – при 1204°C, 15 мин; 2 слой – при 760°C, 20 мин + 1370°C, 15 мин	Обжиг: при 1235°C, 90 мин или при 1204°C, 120 мин	Обжиг: 1 слой – при 1250°C, 60 мин; 2 слой – при 1250°C, 30 мин

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа покрытий на основе кварцевого стекла

Состав покрытия	Содержание кристаллической фазы, %
Кварцевое стекло (100%)	21–24
Кварцевое стекло (90%) + тетраборид кремния (10%)	1–4

Таблица 3

Основные эксплуатационные характеристики покрытия ЭВЧ-4М1

Характеристика	Значение показателей
Внешний вид	Покрытие черного цвета
Толщина покрытия, мм	0,3±0,1
Плотность, г/см ³	1,8–2,0
Привес от покрытия, г/м ² , при толщине 0,3 мм	640–710
Устойчивость в вакууме (2,66–10,64)·10 ⁻⁸ Па	Устойчиво, видимые изменения покрытия и его массы после испытаний отсутствуют
ТКЛР (при 20–900°C): $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	0,7±0,2
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°C) (в интервале -150÷+1250°C)	1,3–10,0 (по справочным данным)
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·K) (в интервале -150÷+1250°C)	0,45–1,29 (по справочным данным)
Коэффициент черноты (при 1000–1250°C)	0,88–0,91
Эрозионная стойкость: – в условиях потока ЖРД (при 1250°C, 15 мин) – в условиях потока МГД-генератора	Устойчиво, унос массы отсутствует, трещин нет
Стойкость к циклическому действию высоких температур (20↔1250°C), цикл	105 (устойчиво, трещин нет)
Стойкость к циклическому действию низких температур (20↔-130°C), цикл	105 (устойчиво, трещин нет)
Усадка материала покрытия, мм (1250°C, $\tau = 36 \text{ ч}$)	0,1
Водопоглощение и водостойкость: – водопоглощение за 96 ч, %; – изменение внешнего вида покрытия после пребывания в воде в течение 96 ч	Не более 0,1 Видимое изменение покрытия отсутствует
Стойкость к ультрафиолетовому излучению	Устойчиво, покрытие не изменяется после облучения
Грибостойкость покрытия	Грибами не обрастает (балл 0)
Тропическая стойкость; режимы испытания в тропической камере: $\tau=8 \text{ ч}, T=50\pm5^\circ\text{C}, \phi=100\%$; $\tau=12 \text{ ч}, T=20\pm5^\circ\text{C}, \phi=100\%$; $\tau=4 \text{ ч}, T=20\pm5^\circ\text{C}, \phi=60-70\%$	Устойчиво, видимые изменения покрытия отсутствуют
Радиационная стойкость – при поглощенной дозе электронного излучения $2 \cdot 10^7 \text{ Гр}$; – при поглощенной интегральной дозе облучения $5 \cdot 10^5 \text{ Гр}$	Устойчиво к радиационному старению. Внешний вид покрытия и величина α_s до и после испытания не меняется Устойчиво, внешний вид покрытия и величина ТКЛР до и после испытания не меняется
Стойкость к действию (при 150°C, $\tau=24 \text{ ч}$) авиационных топлив (керосин)	Покрытие черного цвета
Тангенс угла диэлектрических потерь (при $f=10^{10} \text{ Гц}$): – в состоянии поставки – после выдержки при $\phi=98\%$, $\tau=48 \text{ ч}$ Диэлектрическая проницаемость (при $f=10^{10} \text{ Гц}$): – в состоянии поставки – после выдержки при $\phi=98\%$, $\tau=48 \text{ ч}$	$7 \cdot 10^{-4}$ $7,4 \cdot 10^{-4}$ 2,14 2,15
Ускоренные климатические испытания по режимам: $T=60^\circ\text{C}, \tau=96 \text{ ч}, \phi=100\%$; $T=-130 \rightarrow 1200 \rightarrow 20^\circ\text{C}, \tau=20 \text{ мин}$	Устойчиво, изменений нет, ТКЛР до и после испытаний не изменяется
Предел прочности при растяжении, МПа	40
Модуль упругости, ГПа	150

Из всех видов нагружения, которым подвергается теплозащитный элемент, наиболее важным и сейчас наиболее доступным в лабораторных условиях является тепловое нагружение по программе полета воздушно-космического аппарата. С помощью инфракрасного нагревателя и криогенного экрана можно воспроизвести температуру на поверхности теплозащиты, которую достигает ТЗЭ (теплозащитный элемент) в процессе орбитального полета и входа в плотные слои атмосферы при спуске.

В ходе испытаний плиток из импортного и отечественного кварцевого волокна с покрытием ЭВЧ-4 возникли следующие проблемы:

– деформация поверхности плитки, образование волнистости;

– большая разница в количестве циклов ($20 \pm 1250^\circ\text{C}$ по 20 мин каждый) до появления трещин (от 2–3 до более чем 51 цикла).

При этом плитки из отечественного волокна продемонстрировали лучшую устойчивость формы и больший ресурс. Дополнительные исследования исходных материалов и покрытий показали существенную связь между содержанием свободного кремния, являющегося побочным продуктом спекания тетраборида кремния, и кристаллизацией покрытия при нагревах. Таким образом, можно считать, что значительные колебания концентрации свободного кремния от партии к партии тетраборида кремния послужили причиной указанной нестабильности результатов.

Данные количественного рентгенофазового анализа 23 партий тетраборида кремния, полученного по лабораторной технологии, показывают, что разница в содержании свободного кремния в них достигает 21%.

Усовершенствование технологии получения тетраборида кремния позволило снизить концентрацию свободного кремния до стабильного уровня: ~1%.

Для усовершенствования эрозионностойкого покрытия выбраны основные направления синтеза новых составов с использованием тетраборида кремния высокой чистоты (>94%), с содержанием основного компонента SiO_2 >95% и снижением содержания кремния.

Как известно, коэффициент линейного расширения материала определяет его термостойкость. Высокая термостойкость материалов на основе кварцевого стекла обеспечивается аномально низким значением ТКЛР кварцевого стекла: $\alpha = 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

С увеличением содержания аморфного диоксида кремния ТКЛР покрытия заметно снижается.

Следующим этапом исследования явились испытания покрытия ЭВЧ-4М1 в составе теплозащитного элемента (ТЗЭ), т. е. плиток с покрытием, приклеенных к металлическим панелям, при одновременном циклическом воздействии знакопеременной температуры (от -130 до $+1250^\circ\text{C}$) и давления по трехэтапной программе, имитирую-

щей условия эксплуатации изделия. Испытания проводили на установке СКИТ в камере ТВК-7 стенда КТВК (ЦАГИ). Покрытие выдержало без разрушения запланированный объем испытаний: 6 циклов – на двух панелях, 4 цикла – на одной. Исходя из полученных результатов для дальнейших исследований выбрано покрытие ЭВЧ-4М1.

Характеристики этого покрытия: степень черноты, ТКЛР, диапазон толщин, плотность, термостойкость, эрозионная стойкость, влагозащитные свойства и другие полученные результаты приведены в табл. 3.

Таким образом, впервые разработано «черное» влагозащитное эрозионностойкое покрытие ЭВЧ-4М1, предназначенное для работы в составе теплозащитного элемента ОК «Буран» в качестве внешнего и бокового покрытий на плитках из материала ТЗМК-10, отвечающее всем требованиям технического задания.

Однако при обжиге покрытия ЭВЧ-4М1 возникли трудности, связанные с обнаружением разброса значений усадки на плитках, изготовленных из блоков различных партий, поставляемых производителем в разное время и из разных партий кварцевого волокна (с разным содержанием неволокнуистых включений). В связи с этим исследовали влияние «технологических» компонентов (дистиллированная деионизированная вода, насыщенный раствор борной кислоты марки «ХЧ», 0,2%-ный раствор хлористого аммония марки «ОСЧ» и др.) покрытия, технологии приготовления и нанесения покрытий на усадку плиток.

Главный конструктор ОК «Буран» Г.Е. Лозино-Лозинский, в целом положительно оценивая покрытие, потребовал, чтобы поверхность покрытий была матовой и очень гладкой для обеспечения минимального сопротивления оттекающему газовому потоку (обеспечение высокого аэродинамического качества поверхности ОК). В результате проведенных экспериментов усовершенствованы состав, технология приготовления, нанесения и обжига покрытия, которому присвоена марка ЭВЧ-4М1У. Итогом всего комплекса работ стало создание покрытия ЭВЧ-4М1У-3 для материала ТЗМК-10 (рис. 3). Образцы и плитки из материала ТЗМК-10 с этим покрытием прошли все необходимые испытания в лабораторных условиях в ВИАМ, ЦАГИ, ЛИИ, институтах Академии наук СССР, стендовые испытания в ЦАГИ, ЛИИ, НПО «Молния», летные испытания в ЛИИ. Результаты испытаний подтвердили соответствие покрытия ЭВЧ-4М1У-3 требованиям технического задания и стали основанием для его промышленного производства и допуска в эксплуатацию на ОК «Буран».

Покрытия для материала ТЗМК-25

Изучены и проанализированы свойства двух систем: подложка ТЗМК-25–покрытие ЭВЧ-4М1У-3 и

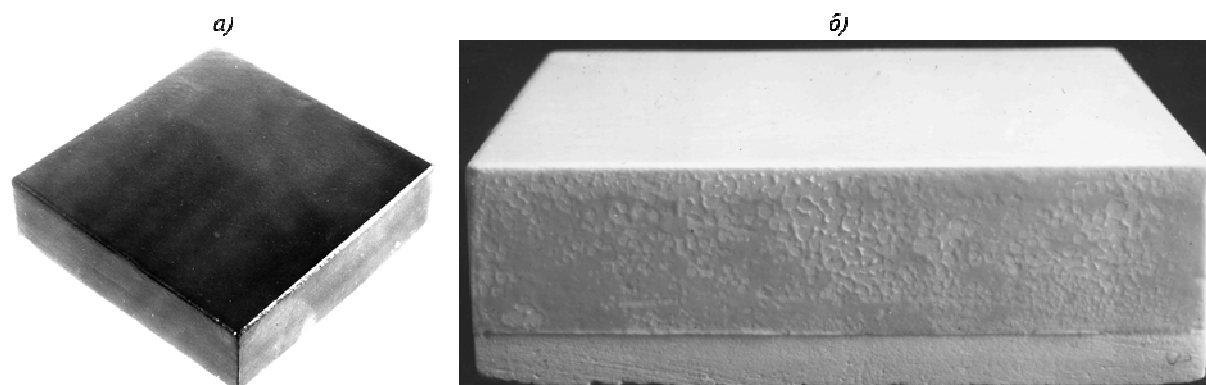


Рис. 3. Плитка из материала ТЗМК-10 с покрытием ЭВЧ-4М1У-3(а) и ЭВС-4 (б)

подложка ТЗМК-25–покрытие ЭВС-4. Установлено, что покрытия ЭВЧ-4М1У-3 и ЭВС-4 не обеспечивают получение высококачественных покрытий на образцах и плитках из материала ТЗМК-25. Основной причиной неудовлетворительных результатов испытаний указанных покрытий является плохая пропитка поверхности образцов и плиток из материала ТЗМК-25. Состав и технология грунтового слоя этих покрытий не обеспечивают получение равномерного по толщине слоя грунта и соответствующего укрытия его внешним покрытием. С целью выбора оптимальных составов и режима формирования грунтового слоя, обеспечивающего хорошее впитывание шликера наружного покрытия (отсутствие потеков, удовлетворительная разнотолщинность, термочувствительность), исследованы покрытия с грунтовым слоем, сформированным в интервале температур 1050°C, 15 мин – для «черного» покрытия и 800–950°C, 15 мин – для «белого». С увеличением плотности грунтового слоя до 1,3 г/см³ ухудшается впитывание шликера наружного покрытия, что приводит к разнотолщинности и снижению термостойкости. В результате проведенных исследований разработаны эрозиянностойкие покрытия ЭВЧ-6 и ЭВС-6 для защиты материала ТЗМК-25. Установлено, что покрытия ЭВЧ-6 и ЭВС-6 отвечают требованиям ТЗ заказчика. Определены оптимальные технологические параметры приготовления, нанесения и формирования покрытий:

– для ЭВЧ-6 – обжиг грунтового слоя при 1050+10°C в течение 13–15 мин, обжиг наружного слоя при 1270–1300°C в течение 10–20 мин;

– для ЭВС-6 – обжиг грунтового слоя при 800+10°C в течение 15–20 мин, обжиг наружного слоя при (1120–1180)+10°C в течение 10–30 мин.

Пониженный уровень остаточных напряжений, возникающих в покрытии ЭВС-6 (по сравнению с покрытием ЭВС-4) на материале ТЗМК-25, достигается применением качественно нового грунтового слоя. Идентичность составов внешнего и грунтового слоев покрытия ЭВС-6 обеспечивает снижение градиента свойств по толщине покрытия.

Толщина внешнего слоя покрытия ЭВС-6, не-

сущего основные механические нагрузки, в 2 раза больше, чем у покрытия ЭВС-4. Указанный фактор оказывает благоприятное воздействие на стойкость покрытия ЭВС-6 к механическим воздействиям (сопротивление удару, вдавливание), – эти характеристики повышаются в ~1,5 раза (по сравнению с покрытием ЭВС-4).

С учетом идентичности составов грунтового и наружного слоев покрытия ЭВС-6, проведено технологическое опробование покрытий, нанесенных в один слой без предварительного обжига. Выявлены технологические трудности, возникающие при нанесении однослойного покрытия.

Удовлетворительные результаты по термостойкости получены на покрытиях толщиной 0,20–0,25 мм и с меньшими привесами (по сравнению с принятыми значениями). Однослойные покрытия имеют свои специфические особенности, требующие дальнейшего исследования, в связи с тем, что их получение требует меньших энергетических затрат.

Уровень остаточных напряжений и их перераспределение в покрытии ЭВЧ-6 зависит от внешних механических воздействий и их значений при изготовлении ТЗЭ на всех технологических переделах. Показано, что обработка «шестой» поверхности плиток теплозащитного материала (ПТЗМ) в вакууме (0,04 МПа) приводит к увеличению остаточных напряжений в покрытии до 9,2 МПа – на лицевой поверхности, до 14,5 МПа – на боковой поверхности. Приклеивание фетровой подложки под нагрузкой 0,08+0,01 МПа приводит к увеличению остаточных напряжений в покрытии до 10,2 МПа – на лицевой поверхности, до 15,45 МПа – на боковой поверхности. При отклонении от установленных параметров технологического процесса изготовления теплозащитной изоляции вследствие воздействия внешних усилий и перераспределения остаточных напряжений, их уровень может достигать предела прочности покрытия и приводить к растрескиванию. При изготовлении ТЗЭ не рекомендуется приложение внешних усилий, превышающих параметры, установленные директивным технологическим процессом: вакуум 0,04 МПа – при обработке «шестой» поверхности; нагрузка

0,03+0,01 МПа – при приклеивании к фетровой подложке; усилие 0,04 МПа – при проверке качества приклеивания фетровой подложки.

Покрyтия ЭВЧ-6 и ЭВС-6 отвечают требованиям ТЗ заказчика, освоены в производстве в соответствии с технической документацией ВИАМ, успешно выдержали летные испытания на ОК «Буран».

«Белое» эрозиянностойкое покрытие

При орбитальных полетах в околоземном космическом пространстве поверхность летательного аппарата подвергается воздействию всего спектра солнечного излучения – от ультрафиолетовой до инфракрасной области. Основная доля передаваемой тепловой энергии приходится на инфракрасную часть спектра солнечного излучения.

Процессы испускания и поглощения лучистой энергии проходят одновременно и независимо друг от друга, т. е. все тела могут одновременно как излучать, так и поглощать падающее на них электромагнитное излучение.

Температура наружной поверхности аппарата приближенно может быть определена по уравнению теплового баланса:

$$q_{\text{л}} = q_{\text{из}} \text{ или } \alpha_s \cdot S = \varepsilon \sigma T^4,$$

где $q_{\text{л}}$, $q_{\text{из}}$ – удельный тепловой поток лучистой энергии, поглощаемый и излучаемый телом соответственно; α_s – интегральный полусферический коэффициент поглощения солнечной радиации; S – удельный тепловой поток солнечной радиации на границе земной атмосферы в направлении нормали к облучаемой поверхности; ε – интегральный полусферический коэффициент излучения; σ – постоянная Стефана–Больцмана; T – температура поверхности аппарата, К.

$$T = \sqrt[4]{\frac{S}{\sigma} \cdot \frac{\alpha_s}{\varepsilon}}.$$

С учетом значений S и σ получаем

$$T = 395 \sqrt[4]{\frac{\alpha_s}{\varepsilon}}.$$

Из формулы следует, что основным параметром, определяющим температуру поверхности аппарата при орбитальных полетах, является отношение коэффициента поглощения к коэффициенту излучения. Отметим, что если значение α_s соответствует спектру солнечных лучей, то значение ε – спектру инфракрасных лучей при заданной температуре стенки.

По техническому заданию величина отношения α_s/ε должна составлять 0,4. Вследствие этого необходимо подобрать исходные компоненты с определенными оптическими характеристиками.

Известны данные [9] о системе «белых» керамических покрытий для теплозащитных плиток аппарата «Спейс Шаттл». Покрытие состоит из оптически регулируемого подслоя и защитного наружного покрытия и имеет высокую излучательную способность и низкую величину отноше-

ния $\alpha_s/\varepsilon=0,35$. Введение оксида алюминия в покрытие системы SiC–кварцевое стекло снижает коэффициент поглощения солнечного излучения α_s с 0,5 до 0,3 без существенного влияния на излучательную способность. Добавки диоксида титана приводят к дальнейшему снижению величины α_s . В качестве пигментов с низкой поглощательной способностью в терморегулирующих покрытиях применяются оксид цинка и ортотитанат цинка. Сообщалось о применении покрытия на основе диоксида кремния с добавками борного ангидрида. Для улучшения отражающей способности в это покрытие также вводят оксид алюминия. При выборе материалов с высокой отражательной способностью необходимо учитывать особенности подложки, для которой это покрытие предназначено. Для обеспечения термостойкости, покрытия должны иметь ТКЛР, близкий к аналогичной характеристике подложки.

Для материалов на основе аморфного диоксида кремния существенным является сохранение аморфного состояния, так как кристаллизация с образованием α -кristобалита приводит к значительному изменению объема и вследствие этого к разрушению материала. Большинство примесей, кроме оксида бора, повышает склонность кварцевого стекла к кристаллизации, особенно опасными являются оксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

В связи с вышеизложенным основой для создания покрытий с высокой отражательной способностью могут служить кварцевое стекло (содержание диоксида кремния: 99,9% (по массе)) и высококремнеземные стекла.

По справочным данным интегральный коэффициент поглощения в видимой области спектра для кварцевого стекла равен 0,05–0,2, а интегральная степень черноты при температурах 20–500°C: 0,93. Отсюда следует, что кварцевое стекло удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для покрытий с высокой отражательной способностью. Высококремнеземные стекла также удовлетворяют этим требованиям.

Исследования проводились на образцах размером 50×50×46 мм и плитках размером 150×150×46 мм из материала ТЗМК-10, изготовленного НПО «Технология» по ТУ 1-696-68–80.

В работе использовали следующие материалы:

- кварцевое стекло с содержанием $\text{SiO}_2 > 99,96\%$ (ТУ ШЛО 027);
- высококремнеземное стекло ТСМ-514(ОП-3), ТУ 1-578.0021–80;
- боросиликатное стекло ЛК-5 (ГОСТ 13240–67);
- высококремнеземные стекла С-14 и ТСМ-548(ВКС-49)М;
- Na_2CO_3 ;
- фритта ЭВТ-80 (ТУ 21 УССР 7–80 №3).

Химический состав по ТУ применяемых компонентов приведен в табл. 4.

Таблица 4

Химический состав стекол

Материал	Содержание компонентов, % (по массе)							
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	BaO	M _x O _y
ТСМ-514(ОП-3)	94–96	3,5–6,0	до 0,4	0,1–0,5	–	–	–	–
ТСМ-548(ВКС-49)М	93±0,5	6,3±0,5	0,35±0,2	0,35 ^{+0,02} _{-0,05}	–	–	–	0,015
С-14	89,4±1	9,8±0,5	0,3±0,1	0,5±0,2	–	–	–	–
Фритта ЭВТ-80	40	30	–	–	7	3	20	–

Таблица 5

Химический состав высококремнеземного стекла ТСМ-548(ВКС-49)М

Методика	Содержание компонентов, % (по массе)				
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	M _x O _y
ВИАМ	91–92	7–9	0,4–0,6	0,29–0,41	0,01–0,024
Завода-поставщика	–	6–6,5	0,41–0,56	0,26–0,37	0,0045–0,017

В табл. 5 приведен химический состав высококремнеземного стекла ТСМ-548(ВКС-49)М – по данным ВИАМ и завода-поставщика (разброс значений связан с различными методиками химического анализа).

Покрытие получали следующим образом. Стекло дробили в пресс-форме из стали, просеивали через сита с размером ячейки 2,5; 1,6; 0,5 мм. Измельчение стекла осуществлялось в фарфоровых барабанах на валковой мельнице со скоростью вращения валков 160 об/мин. Полученные порошки просеивали через капроновое сито с размером ячейки 84 мкм. Нанесение водных шликеров осуществлялось методом пульверизации с помощью краскораспылителя марки СО-71А. Расстояние от сопла пульверизатора до плитки составляло 100–150 мм. Перед нанесением шликеров грунтового и наружного покрытий навески порошков разводили дистиллированной водой и перемешивали на магнитной мешалке при скорости вращения 1000 об/мин в течение 5–10 мин. Сушка покрытия проводилась по двухступенчатому режиму:

– выдержка плиток с покрытием на воздухе в течение 30 мин;

– выдержка плиток с покрытием в сушильном шкафу при температуре 80–90°C в течение 30 мин.

Обжиг покрытия проводился в электропечах сопротивления типа КС-600 и КС-800. Плитки помещали на поддон из нержавеющей стали, выложенный блоками из материала ТЗМК во избежание попадания окислы. На первом этапе работ обжиг проводили под колпаком из кварцевого стекла или в контейнере из Ниясита. Исследовали свойства покрытий. Температурный коэффициент линейного расширения материала покрытия определяли при помощи дилатометра ДКВ-4А. Влагодозащитные свойства покрытия оценивали по величине влагопоглощения с помощью капельно-

жидкого метода, а также методом окунания плитки с покрытием в дистиллированную воду:

$$W = \frac{P_1 - P_0}{P_0},$$

где W – влагопоглощение, %; P_0 – масса плитки с покрытием до погружения в воду; P_1 – масса плитки с покрытием после выдержки в воде в течение определенного времени.

Термостойкость покрытия определяли по методике ВИАМ по режиму 20↔800°C и в ЦАГИ по режиму -130↔800°C. Плотность покрытия определяли по известным методикам, а величину удельной поверхности – на приборе ПСХ-4.

Рентгенофазовый анализ на содержание α -кристобалита проводили рентгенодифракционным методом на приборе ДРОН-2. Коэффициент отражения солнечного излучения α_c определяли на фотометре ФМ-85. Толщину покрытия определяли разрушающим методом: покрытие срезали с образца, очищали от волокна и измеряли толщину при помощи бинокулярного микроскопа МБС-2 с окуляр-микрометром.

Усадку плиток из материала ТЗМК определяли по методике ВИАМ: измеряли изменение линейных размеров плиток до и после обжига покрытия и испытаний при высоких температурах. Усадку образцов рассчитывали по формуле: $U = A_1 - A_0$, где A_0 и A_1 – линейный размер плитки с покрытием до и после термообработки плитки, мм.

Линейные размеры измеряли штангенциркулем с точностью до 0,05 мм, а также индикаторным методом с точностью до 0,01 мм.

Эрозионная стойкость покрытия в условиях воздействия газового потока определялась путем установки образцов в зону истечения газа из камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя. Условия испытаний: температура газа 800°C, продолжительность 20 мин, давление струи 0,1 МПа.

Таблица 6

Зависимость качества покрытий от режима обжига

Легированное стекло	Режим обжига		Наличие дефектов	Влагостойкость	Термостойкость при 30 циклах (20↔800°C)
	температура, °C	продолжительность, мин			
ВКС-2	1250	30	Трещин нет	Удовлетворительная	Трещин нет
	1270	20			
ВКС-4	1250	30			
	1300	8			
ВКС-10	1250	30			
	1270	20			
	1300	6			

Стойкость к ультрафиолетовому излучению определялась по методике ВИАМ. Климатические испытания проводились в камере влажности при $\phi=98\%$ и температуре 50°C ; в тропической камере – по ОСТ1. 90242–76. Стойкость к радиационному излучению – по ОСТ1. 90242–76. Диэлектрические свойства покрытия определялись по ГОСТ 89215–72. Предел прочности при растяжении определялся в соответствии со стандартом ВИАМ.

При выборе материалов для создания покрытий с высокой отражательной способностью необходимо учитывать особенности подложки, для которой это покрытие предназначено.

Основной эрозионностойких покрытий для материала типа ТЗМК могут служить кварцевое и высококремнеземные стекла. Исследована композиция высококремнеземного стекла ТСМ-514 (ОП-3) состава: 94–96% SiO_2 , 3,5–6% V_2O_5 , остальное – оксиды алюминия и натрия.

В процессе работы с покрытием при анализе статистических данных отмечена нестабильность его влагозащитных характеристик. Это связано с различным содержанием основных компонентов в составе высококремнеземного стекла ТСМ-514 (ОП-3). При увеличении содержания оксида кремния с 93 до 95%, уменьшении содержания борного ангидрида с 4–5 до 1%, получить влагозащитное покрытие не представлялось возможным.

Основным направлением синтеза стало создание покрытия на основе высококремнеземных стекол, обладающих стабильным составом и теплофизическими характеристиками в широком температурно-временном интервале.

Исследовались следующие композиции:

– высококремнеземное стекло ТСМ-514 (ОП-3) с добавками фритты ЭВТ-80, боросиликатного стекла ЛК-5 и др. Выбор фритты ЭВТ-80 и боросиликатного стекла ЛК-5 объясняется малым содержанием в их составе щелочных оксидов, а также относительно невысокой температурой начала размягчения стекол (700°C). При повышенных температурах указанные добавки интенсифицируют спекание частиц высококремнеземного стекла ТСМ-514 (ОП-3);

– высококремнеземные стекла С-14 и ТСМ-548(ВКС-49)М, полученные путем варки в гарниссажных печах;

– модифицированное высококремнеземное стекло ТСМ-514 (ОП-3).

Модифицирование стекла проводили по следующей технологической схеме: выщелачивание стекла в кислоте, промывка в дистиллированной воде, сушка, обработка пористого стекла водным раствором борной кислоты и азотнокислого калия, сушка при температуре $100\text{--}200^\circ\text{C}$, спекание при температуре $950\text{--}1150^\circ\text{C}$, помол в шаровой мельнице. Модификация высококремнеземного стекла ТСМ-514 (ОП-3) ионами бора и калия снижает температуру начала размягчения на $150\text{--}180^\circ\text{C}$. Опробовано 12 партий легированного высококремнеземного стекла.

На остальных партиях модифицированного высококремнеземного стекла сформировать влагозащитные покрытие при указанных в табл. 6 режимах не удалось. Имело место растрескивание покрытия после обжига.

Исследовали возможность получения покрытия на основе стекла С-14 и композиций из высококремнеземного стекла ТСМ-514 (ОП-3) + стекла С-14. К недостаткам покрытий на основе стекла С-14 относятся высокое значение ТКЛР и его (стекла) склонность к образованию α -кристобалита в процессе обжига. Вследствие этого наблюдается образование трещин в покрытии после обжига.

К преимуществам стекла ТСМ-548(ВКС-49)М следует отнести: стабильность химического состава (небольшой разброс по содержанию основных компонентов), малое содержание щелочных оксидов (до 0,37%), невысокое значение ТКЛР: $\alpha=1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Опробовано 11 партий стекла ТСМ-548. Покрытие на основе стекла ТСМ-548 (после обжига по режиму: 1170°C , 15 мин) имеет следующие свойства:

Плотность, г/см^3 0,14–0,17
ТКЛР (при 700°C), K^{-1} $1,2 \cdot 10^{-6}$
Содержание α -кристобалита, %
после обжига 0
после нагрева при 800°C в течение 16 ч . . . 0–5
Термостойкость после 20 циклов
(20↔800°C) Удовлетворительная
Влагостойкость Удовлетворительная
Наличие дефектов Трещин нет.

К преимуществам покрытия на основе высококремнеземного стекла ТСМ-548(ВКС-49)М следует отнести более низкую по сравнению с другими композициями температуру обжига.

При анализе микроструктуры покрытий выявлено, что покрытие на основе высококремнеземного стекла ТСМ-548(ВКС-49)М, представляющее собой однокомпонентную систему, имеет однородную структуру с небольшим количеством пор, а наиболее неоднородную структуру с большим количеством пор – покрытие на основе высококремнеземного стекла ТСМ-514 (ОП-3) с добавкой фритты ЭВТ-80.

Разработанные составы покрытий прошли экспериментальные и производственные испытания в условиях ТМЗ и НПО «Молния». Покрытия испытывались на плитках из материала ТЗМК-10 с различной высотой: от 46 до 20 мм и меньше. Выявлено, что при применении покрытий на основе высококремнеземных стекол С-14 и ТСМ-514 (ОП-3) (с добавкой фритты ЭВТ-80) возникает деформация плиток высотой 30 мм. На плитках высотой 30 мм с покрытием на основе высококремнеземного стекла ТСМ-548(ВКС-49)М деформация практически отсутствует. Установлено, что покрытие на основе стекла ТСМ-514 (ОП-3) с добавкой фритты ЭВТ-80 склонно к растрескиванию в процессе нанесения, что связано с неоднородностью структуры покрытия при введении фритты ЭВТ-80, представляющей собой многокомпонентную систему, свойства которой резко отличаются от свойств высококремнеземных стекол. Применение покрытия на основе высококремнеземного стекла ТСМ-548(ВКС-49)М позволило повысить выход годного от 40 до 70%, а после уточнения технологии приготовления и нанесения покрытия – более 90%.

Исследован широкий комплекс свойств покрытия на основе высококремнеземного стекла ТСМ-548(ВКС-49)М (табл. 7).

Технология приготовления и нанесения покрытия состоит из следующих операций. Шликер наружного слоя наносился в 10–14 проходов по лицевой и боковой поверхности плитки. За один проход условно принимается нанесение шликера в один слой по всей поверхности плитки. После 8 проходов краскораспылителем по лицевой и боковым поверхностям плитки производилось вто-

рое шпатлевание указанным выше способом, до тех пор пока видимые дефекты не будут заделаны. Привес плитки после нанесения грунтового слоя составляет 0,017 г/см², от покровного слоя: 0,03 г/см².

Основными критериями выбора оптимального температурно-временного режима формирования покрытия являются влагостойкость и усадка плиток.

Оптимальный режим обжига покрытия на основе высококремнеземного стекла ТСМ-548(ВКС-49)М: (1150–1190)±10°С в течение 10–30 мин. Усадка плиток в горизонтальном направлении отсутствует. Значение усадки в вертикальном направлении составляет 0,09–0,18 мм – для плиток толщиной 40 мм, подвергнутых обжигу по режиму 1170°С в течение 15 мин.

В результате проведенных исследований разработано «белое» эрозионностойкое влагозащитное покрытие для материала ТЗМК-10, отвечающее требованиям технического задания. Покрытие присвоена марка ЭВС-4, оно состоит из грунтового слоя: 100% (по массе) кварцевое стекло; наружного слоя: 100% (по массе) высококремнеземное стекло ТСМ-548(ВКС-49)М-1.

Определены характеристики покрытия ЭВС-4: коэффициент поглощения солнечного излучения $\alpha_s=0,14–0,17$; отношение $\alpha_s/\varepsilon=0,18$, термочувствительность, коррозионная стойкость, предел прочности при растяжении, модуль упругости, влагостойкость, стойкость к радиационному излучению, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon=1,24$, тангенс угла диэлектрических потерь: $\operatorname{tg}\delta=0,011$ при $f=10$ Гц; проведены климатические испытания покрытия.

Золь-гель технология и разработка покрытий на ее основе

При разработке новых высокоэффективных покрытий для гибкой и плиточной теплозащиты особое внимание уделяется ее упрочнению и повышению термохимической устойчивости, изысканию низкокаталитических компонентов с высокой излучательной способностью, разработке способов оперативного ремонта и восстановления поврежденной поверхности теплоизоляции. При решении перечисленных задач ключевой технологией является золь-гель процесс, который применяют либо для прямого синтеза покрытий, либо для получения коллоидных порошковых волокни-

Таблица 7

Свойства покрытия ЭВС-4 на основе высококремнеземного стекла ТСМ-548(ВКС-49)М

Свойства	Значения характеристик	
	по ТЗ	покрытия ЭВС-4
Рабочая температура, °С	От -130 до +800	От -130 до +800
Плотность покрытия, г/см ³	>2,2	1,8±0,1
Диапазон толщины, мм	0,3±0,1	0,3±0,1
Термостойкость по режиму 20↔800°С, цикл	105	105
Отношение α_s/ε	Не более 0,4	0,18
ТКЛР: $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	–	0,8–1,2

стых компонентов требуемой дисперсности и высокой чистоты.

Основные преимущества золь-гель метода получения стеклообразующих материалов:

– использование особо чистых исходных веществ для синтеза, что обеспечивает присутствие в конечном продукте примесей в суммарном количестве не более $10^{-3}\%$ (по массе);

– взаимодействие исходных компонентов в растворе, т. е. на молекулярном уровне.

Высокая химическая однородность и чистота материалов, полученных золь-гель методом, обеспечивает повышение их термохимической устойчивости и стабильности других характеристик. Кроме того, синтез стеклообразных материалов золь-гель методом не требует высокотемпературной обработки, как например, при получении покрытий по шликерно-обжиговой технологии и варке тугоплавких стекол, что приводит к значительной экономии энергоресурсов [25–28].

Безобжиговое эрозионностойкое защитное покрытие для гибкой теплоизоляции

Необходимость проведения работ по созданию безобжиговых эрозионностойких защитных покрытий для гибкой теплоизоляции вызвана тем, что гибкая теплозащита без эрозионностойкого покрытия обладает недостаточной стойкостью к воздействию высокоскоростного воздушного потока и к механическим повреждениям. Сложность этой задачи обусловлена тем, что покрытия не должны лишать теплоизоляцию гибкости.

В результате проведенной работы разработаны составы фиксирующих и эрозионностойких безобжиговых покрытий на основе коллоидных полидисперсных порошковых систем и компонентов органического синтеза керамообразующих полимеров. Эти покрытия предназначены для гибкой теплоизоляции из высококремнеземного стекловолокна на рабочие температуры 650 и 800°C. Разработанное безобжиговое эрозионностойкое защитное покрытие для гибкой теплоизоляции ЭВГС-1 предназначено для предотвращения эрозионного разрушения матов, тканей гибкой волокнистой теплоизоляции при воздействии высокотемпературного скоростного воздушного потока.

Технические характеристики покрытия:

Температура эксплуатации, °С до 800

Плотность, г/см³ (не более) 2

Термостойкость, цикл (20↔800°C) >100.

Применение покрытий обеспечивает: повышение стойкости теплоизоляции к воздействию циклических термонагрузений в 2–5 раз, повышение устойчивости к сдвигу нитей в 1,5–2 раза и снижение осыпаемости нитей в 1,5–3 раза.

Безобжиговое покрытие для плиточной теплозащиты

Одно из перспективных направлений разработки покрытий – применение синтетических

боросиликатных материалов, полученных золь-гель методом (гель-фритт), для синтеза реакционноотверждаемых покрытий типа ЭВЧ и ЭВС.

Исследование гель-фритт методом вторичной эмиссионной масс-спектрометрии (ВЭМСД) показало отсутствие в них заметных примесей щелочных металлов. Для гель-фритт характерна высокая адгезия в сочетании с химической инертностью по отношению к подложке при рабочих температурах.

Стендовые испытания в условиях обтекания высокотемпературным диссоциированным воздушным потоком с $T_w=6000–8000^\circ\text{C}$ (стенд ВЧИ-63/5.28 ЛИИ им. М.М. Громова) подтвердили, что использование гель-фритты в качестве основы покрытия типа ЭВЧ обеспечивает его термохимическую устойчивость при температурах T_w до 1400°C. Кроме того имеет место повышение термостабильности фазового состава, формы и размеров поверхности плиток теплозащитного материала (ПТЗМ) с покрытием в условиях эксплуатации, связанных с перегревами ПТЗМ, что затрудняет проникновение потока плазмы в межплиточное пространство и тем самым повышает надежность плиточной теплозащиты.

Каталитическая активность поверхности разработанных эрозионностойких покрытий в высокотемпературном потоке диссоциированного воздуха ($K_w=0,8–2,0$ м/с при $T_w=1000–1550^\circ\text{C}$) соответствует минимальной каталитичности, известной в настоящее время для кварцевого стекла.

Применение золь-гель метода для синтеза компонентов покрытий позволяет вводить в их состав модификаторы, регулирующие каталитическую активность покрытий. При этом показана возможность как повышать, так и дополнительно снижать каталитическую активность покрытия. На рис. 4 приведены результаты сравнения температуры поверхности образцов ПТЗМ с различными терморегулирующими модификаторами в условиях конвективного нагрева высокотемпературным воздушным потоком ($T_w=7000^\circ\text{C}$). Покрытия имели излучательную способность $>0,85$ при температуре испытаний. Зафиксированные тепловые эффекты стабильны и сохраняются в течение длительных многоцикловых испытаний. При этом элементы-модификаторы в поверхностном слое покрытия сохраняются в начальных концентрациях (по данным ВЭМСД). Как показали эксперименты при различных значениях T_w эталонного покрытия ЭВЧ-4М1У-3 на стенде ВЧИ-63/5.28, указанные эффекты имеют место в широком диапазоне температур (рис. 5). Таким образом, подтверждается возможность регулирования рабочей температуры поверхности ПТЗМ, а зависимость может быть использована для создания стендовых и летных средств диагностики диссоциированных воздушных течений. Применение новых материалов (ультрадисперсионных порошков и волокнистых оксидных и бескислородных соеди-

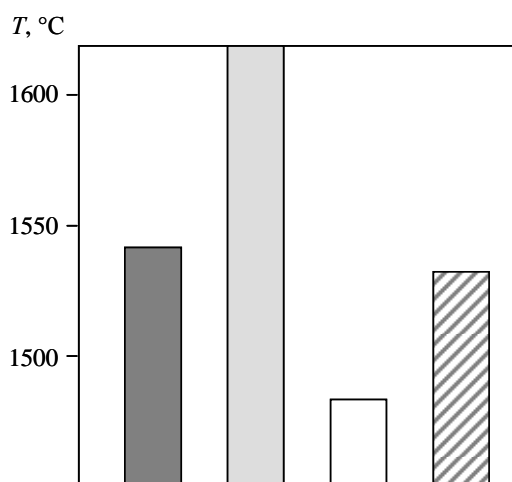


Рис. 4. Влияние модифицирующих добавок (активирующей (■), пассивирующей (▒) и нейтральной (□) на рабочую температуру покрытия: ▨ – покрытие-эталон ЭВЧ-4М1У-3

нений) и золь-гель технологии позволило синтезировать эрозияустойчивые покрытия нового типа – безобжиговые, формируемые при комнатной температуре. Преимуществом такого класса покрытий является возможность их получения без теплового воздействия на подложку, неизбежно влияющего на ее свойства, а также оперативного восстановления работоспособности поверхности ПТЗМ на обширных площадях в составе изделия, в том числе на труднодоступных участках агрегатов. Разработанное покрытие имеет высокую эрозияустойчивую и термохимическую устойчивость в высокотемпературном диссоциированном воздушном потоке до температуры 1450°C; заданную излучательную способность ($>0,85$) при температурах до 1300°C; низкую константу скорости гетерогенной рекомбинации $K_w=1-5$ м/с при $T_w=1000-1300$ °C (стенд ВАТ-104-НИО-8, ЦАГИ). Каталитическая активность и излучательная способность покрытия практически не изменяются во времени при испытаниях длительностью ~1 ч и температуре $T_w=1000$ °C. Безобжиговые покрытия обладают высокими механическими характеристиками. При определении стойкости к растрескиванию покрытий на теплозащитном материале при ударе (по методике НПО «Молния») было установлено, что значение энергии удара, вызывающего разрушение, для безобжигового покрытия более чем в 3 раза выше, чем для обжиговых покрытий типа ЭВЧ.

Безобжиговые ремонтные покрытия

В процессе производства – особенно после приклейки на металлическую поверхность ОК – возникали дефекты на плитках с покрытием. Основной причиной дефектов были механические повреждения. В связи с этим предстояло не только разработать составы покрытий и технологию

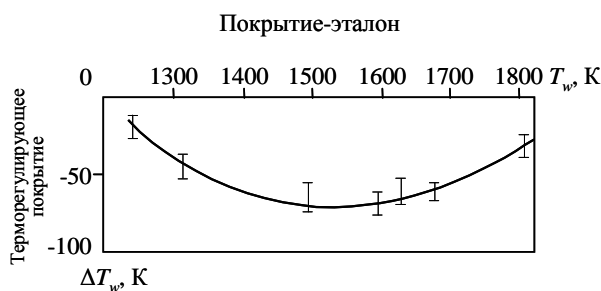


Рис. 5. Снижение температуры покрытия с пассивирующей добавкой (по сравнению с эталоном)

ремонта, но также оценить свойства ремонтных покрытий, в том числе провести стендовые испытания ПТЗЭ с покрытием. Особое внимание в работе уделялось поиску методов контроля ремонтных покрытий и изучению их структуры. Исследования показали, что кремнезоль, полученный из силиката натрия, не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к компонентам эрозияустойчивых покрытий по устойчивости к высокотемпературной кристаллизации. Низкая стойкость по отношению к высокотемпературной кристаллизации гелей, полученных из такого золя, обусловлена наличием примесей, главным образом оксида натрия.

Использовали золь диоксида кремния ОСЧ 6-3 (поставлялся ОЭЗ «ИРЕА»), в котором содержание основного вещества составляет 23,2–24,75% (по массе); рН при 25°C: 7,85–9,0. Исследования проводились на образцах из материалов ТЗМК-10 и ТЗМК-25.

В качестве исходных компонентов для приготовления покрытия использовали:

- порошки кварцевого (ТУ 1-596-153-82) и высококремнеземного стеклов (ТУ 1-596-155-82);
- порошок тетраборида кремния (ТУ 1-596-64-82);
- диоксид кремния (ТУ 6-09-4989-83);
- синтетический диоксид кремния аморфный (СТП 6-09-11-29-79).

В результате исследований и испытаний экспериментальных составов в качестве оптимальных выбраны покрытия:

«черные»

- ВРЧ-1 – для материала ТЗМК-10;
- ВРЧ-2 – для материала ТЗМК-25;

«белые»

- ВРС-1 – для материала ТЗМК-10;
- ВРС-2 – для материала ТЗМК-25.

Примером составов покрытий может служить покрытие ВРС-1, содержащее стекло марки ТСМ-548 в количестве 29–31% (по массе), дискретное кварцевое волокно: 29–31% (по массе), золь-диоксид кремния: 37–41% (по массе).

Покрытия обеспечивают получение свойств, аналогичных свойствам ремонтируемого покрытия, при размерах дефектов площадью 9 см², длиной – до 6 см и глубиной – до 7 мм. На одной плитке количество дефектов не должно превышать 3 шт.

Маркировочные покрытия

Проводилась оценка возможности получения одноразовой и многоразовой маркировки на плитках с покрытием. Изыскание состава для маркировки осуществлялось в области органических композиций холодного отверждения, исключающих необходимость в дополнительной термообработке плиток.

В качестве одноразовой маркировки был выбран ацетонорастворимый краситель бордового цвета. Маркировочный состав наносился на плитку с покрытием, после чего плитка подвергалась испытаниям на термоциклирование по режиму 20↔800°С. После первого термоцикла наблюдалось выгорание маркировочного состава, образующийся при этом желтоватый налет легко удалялся обдувом воздухом. После 10 термоциклов покрытие в местах нанесения маркировки исследовалось на содержание α -кristобалита. Установлено, что содержание кристобалита в покрытии с маркировкой и в покрытии-эталоне находится на одинаковом уровне и составляет <2%.

В качестве многоразовой маркировки исследовалась следующая композиция: лак ХБ-784 + шликер покрытия ЭВЧ-4М1У-3. После 10 термоциклов внешний вид маркировки не изменяется. Содержание α -кristобалита в покрытии с маркировкой составляет <1%.

Исследование и испытания свойств покрытий

Объектами исследований и испытаний служили образцы покрытий ЭВЧ-4М1У-3, ЭВС-4 и ЭВЧ-6, ЭВС-6, сформированных на материалах ТЗМК-10 и ТЗМК-25 соответственно. Размеры лабораторных образцов изменялись в зависимости от методики испытаний, тогда как все стендовые и летные испытания проводились на натуральных плитках и экспериментальных моделях размером 150×150×46 мм.

Исследование фазовой стабильности и жаропрочности компонентов и композиций покрытий проводили с помощью дифференциально-термического и термогравиметрического анализов с применением рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Анализ морфологии и состава поверхности покрытий осуществляли с помощью метода вторичной экспрессионной масс-

спектрометрии диэлектриков, разработанного ИНЭП ИХФ АН СССР.

Поскольку определение излучательной способности полупрозрачных покрытий на теплоизоляционном материале при повышенных температурах представляет весьма сложную исследовательскую задачу, использовалось несколько методик измерения излучательной способности: интегральной полусферической; интегральной нормальной и спектральной нормальной. При этом максимальные размеры образцов достигали 150×150 мм, а покрытия наносили как на теплоизоляционные подложки, так и на образцы из жаропрочных сплавов. Использование комплексного подхода позволило получить детальную и надежную информацию об излучательных свойствах покрытий. Погрешность определения не превышала 2%. Исследования каталитической активности проводили на установках типа «проточный реактор», «ударная труба» и в экспериментах по теплообмену на безэлектродных плазмотронах. Испытания термохимической устойчивости ППТ (покрытие плиточной теплозащиты) выполняли на дуговых и высокочастотных плазмотронах при дозвуковых режимах обтекания.

Для определения теплового расширения ППТ использовали кварцевые контактные dilatометры. Температуру начала деформации определяли по изменению угла изгиба консольнозакрепленной пластины покрытия. На таких же образцах определяли модуль упругости покрытия резонансным методом. Разрушающие напряжения при растяжении и сжатии определяли на пластинах покрытия, срезанных с плитки, и на призматических образцах плиточного материала с покрытием. Определение термической усталости осуществляли путем термоциклирования полноразмерных плиток с покрытием в лабораторной печи. Летные испытания ППТ в натуральных условиях орбитального и атмосферного полета выполняли на фрагментах ППТ, установленных на малоразмерных ВКЛА «Бор-4» (рис. 6), в четырех запусках спутников «Космос-1374», «Космос-1445», «Космос-1517», «Космос-1614».

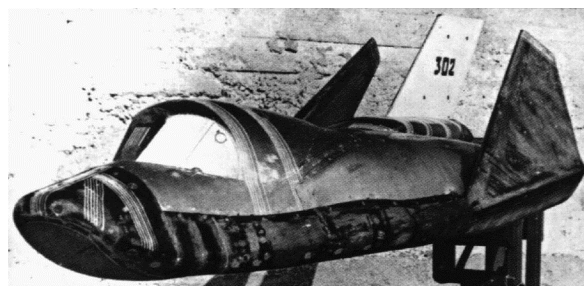


Рис. 6. Воздушно-космический летательный аппарат «Бор-4»

Влагостойкость

Установлено, что образующиеся в процессе формирования покрытия продукты окисления борсодержащих добавок могут активно взаимодействовать с влагой воздуха, что приводит к деградации покрытия. В связи с этим режим формирования реакционноотверждаемых покрытий необходимо выбирать с учетом условий наиболее полного взаимодействия бескислородных добавок с матричными стеклами в зависимости от их вязкости.

Излучательная способность

Комплексные исследования терморационных характеристик ППТ позволили установить, что интегральная полусферическая излучательная способность покрытия на основе аморфного диоксида кремния (ϵ_{th}) снижается от 0,9 до 0,55 с ростом температуры до 1250°C. Введение излучающих добавок стабилизирует ϵ_{th} в интервале значений 0,8–0,96, при этом наблюдается общее повышение спектральной излучательной способности в диапазоне длин волн от 1 до 5,5 мкм (рис. 7).

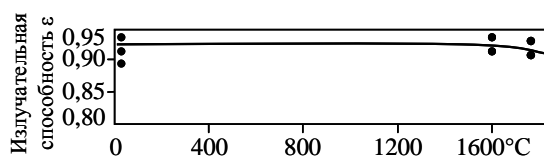


Рис. 7. Излучательная способность покрытия ЭВЧ-4М1У-3

Длительное (до 13 ч) воздействие высокой температуры (1250°C) не приводит к снижению ϵ_{th} «черного» покрытия. Из литературных данных [8] по исследованию излучательной способности покрытия RCG, применяемого на ВКЛА «Спейс Шаттл», известно, что с ростом температуры наблюдается снижение ϵ_{th} до значения 0,7. С учетом отсутствия каких-либо специальных мероприятий, направленных на стабилизацию ϵ_{th} , выяснение причин отмеченного снижения представляет значительный научный интерес. В качестве одной из вероятных причин явления может рассматриваться избыточное содержание бора в покрытии RCG, обуславливающее пониженную вязкость покрытия и, как следствие, ускоренное разложение пигмента. В эрозионностойком реакционноотверждаемом покрытии ЭВЧ-4М1У-3 излучающая добавка надежно защищена от окисления жаростойкой матрицей.

Каталитическая активность

Результаты определения каталитической активности поверхности реакционноотверждаемого покрытия в потоке диссоциированного азота, полученные по различным методикам, хорошо согласуются между собой и соответствуют минимальной каталитичности, известной в настоящее время для кварцевого стекла (рис. 8 и 9). Кроме

того, автором впервые получены данные о возможности дополнительного снижения каталитичности покрытий путем введения в состав терморегулирующих модификаторов — что может быть использовано для создания стендовых и летных средств диагностики диссоциированных воздушных течений (термодатчики, микрокалориферы и т. п.). Необходимо отметить, что полученные тепловые эффекты стабильны и сохраняются в течение длительных многоцикловых испытаний.

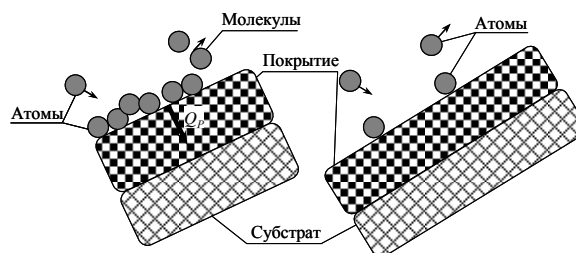


Рис. 8. Схема реакций каталитической рекомбинации

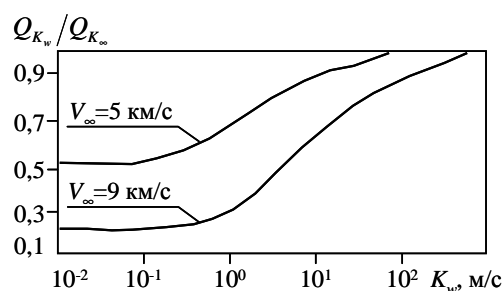


Рис. 9. Зависимость теплового потока от каталитичности покрытия

В этой связи можно отметить недостаточную термохимическую устойчивость высококatalитического покрытия С742, использованного для диагностики термохимических реакций в полетах ВКЛА «Спейс Шаттл». Как отмечено в [20], уже в течение одного полета наблюдался интенсивный унос покрытия С742, сопровождающийся уменьшением каталитичности. Отмеченная деградация покрытия может внести существенные искажения в результаты выполняемых измерений.

Разрушающее напряжение

Отдельной проблемой при разработке ППТ является минимизация остаточных напряжений в покрытии и плитке. Автором проведена оценка разрушающих напряжений и определено влияние концентраторов, образующихся при изготовлении образца, на значение разрушающего напряжения. Разрушающее напряжение при растяжении призматических образцов, изготовленных без повреждения края покрытия, приблизительно в 5 раз выше, чем у пластинок, срезанных с плитки. Разработанная методика испытаний позволяет прово-

дить оптимизацию прочностных характеристик ППТ, в частности поднять уровень разрушающих растягивающих напряжений не менее чем до 40–44 МПа.

Термическая усталость

Сопоставление результатов лабораторных и стендовых испытаний термической усталости исследованных покрытий показало, что разработанная лабораторная методика позволяет предварительно оценивать и выбирать наиболее стойкие покрытия. Реакционноотверждаемые эрозионно-стойкие покрытия обладают термостойкостью более 120 циклов ($20 \rightarrow 1250^\circ\text{C}$ по 20 мин каждый) на полноразмерных плитках. Высокая стойкость покрытий плиточной теплозащиты к термическим нагрузкам обусловлена низким тепловым расширением (ТКЛР (при 700°C): $\alpha = (0,7-1,1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и относительно низкой температурой начала деформации ($\sim 600^\circ\text{C}$), которые обеспечивают минимальные термические напряжения и высокую релаксационную способность поверхности плитки.

Эрозионная и климатическая стойкость

В ходе стендовых испытаний эрозионно-стойкое реакционноотверждаемое покрытие продемонстрировало высокую устойчивость в вакууме, к солнечной радиации, а также к полному комплексу эксплуатационных климатических факторов (влажность, снег, дождь, обледенение, пыль) в условиях стоянки. Вместе с тем следует отметить, что для более полной сохранности ППТ на этапах предстартовой подготовки и межполетного обслуживания целесообразно применять комплекс мер, направленных на предотвращение случайных механических повреждений. Предварительные результаты оценки стойкости ППТ к дождевой эрозии, особенно на режимах эксплуа-

тации, указывают на вероятность появления повреждения плиток, которые, однако, могут быть устранены путем ремонта или замены.

Термохимическая устойчивость

Реализованные в готовом покрытии высокие эксплуатационные характеристики должны быть сохранены для заданного количества полетов ВКЛА. Как показала практика, наиболее жесткой и адекватной проверкой стабильности ППТ к критическим условиям аэродинамического торможения могут служить испытания в спектрально чистых диссоциированных потоках атмосферных газов, характеризующихся высокой стабильностью и получаемых с помощью индуктивного нагрева. Разработанные ППТ показали высокую устойчивость при испытаниях в плазмотронах, моделирующих различные участки траектории ВКЛА (исследования проводились в ЛИИ им. М.М. Громова В.Г. Шибиним, П.Н. Пантелеевым, А.Н. Сучалко). В табл. 8 приводятся основные свойства эрозионно-стойких покрытий.

В результате проведенных исследований разработана комплексная методика оценки работоспособности и эксплуатационных свойств эрозионно-стойких высокотемпературных покрытий плиточной теплозащиты. Разработанные «белые», «черные» и ремонтные покрытия показали высокую работоспособность в условиях реального полета и обеспечили требуемую работоспособность теплозащиты. Надежность покрытий подтверждена удовлетворительным состоянием плиток, в частности и на участках поверхности с превышением заданных рабочих температур. Разработанная комплексная методика может быть использована при создании материалов и покрытий авиационно-космического назначения на более высокие рабочие параметры.

Таблица 8

Сравнительные свойства эрозионно-стойких покрытий

Свойства	Значения свойств покрытий					
	по ТЗ		зарубежного аналога		разработки ВИАМ	
	«черное»	«белое»	«черное»	«белое»	«черное» (ЭВЧ-4М1У-3)	«белое» (ЭВС-4)
Рабочая температура, $^\circ\text{C}$	1250	800	1250	650	1250	800
Плотность, г/см^3	До 2	До 2	~ 2	~ 2	~ 2	~ 2
Толщина, мм	0,4	До 0,4	$\sim 0,5$	$\sim 0,5$	0,4–0,5	0,4–0,5
ТКЛР (при 700°C): $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	0,7–1,1	0,7–1,1	–	–	0,7–1	1–1,4
Коэффициент черноты	0,89–0,93	$\geq 0,8$	$> 0,8$	$\sim 0,8$	0,85–0,9	$\sim 0,8$
$\alpha_s \cdot \xi / \varepsilon^*$	–	0,4	–	0,4	–	0,35
Влагозащита	–		Влагозащитное			
Технология приготовления	–		Шликерная			

* Отношение коэффициента отражения солнечной радиации к степени черноты.

Стендовые испытания

Стендовые испытания покрытий проводились в ЦАГИ им. Жуковского, НИО-3, НИО-18, НИО-20 (В.М. Юдин, Ю.Д. Хаджаев, А.Н. Баранов, В.М. Подерин, Б.Е. Жестков и др.) на установках:

<i>Камера ТВК-7 (ЦАГИ)</i>	<i>Режим испытаний на теплопрочность</i>
– плитка ТЗМК (150×150×46 мм)	1 цикл: 20↔1250°C; N>60 циклов
– панель с ТЗЭ	1 цикл: 20→500→130→1250→20°C; N>6 циклов
<i>Аэродинамическая труба Т-122М (ЦАГИ)</i>	<i>Параметры установки при испытании на эрозионную стойкость</i>
– плитка ТЗМК (125×125×46 мм)	Ma=4,6; температура воздушного потока 5100 К, продолжительность воздействия 20 мин
<i>Экспериментальный стенд модельного МГД-генератора (ЦАГИ)</i>	Температура воздушного потока 1200–1700°C, скорость 450–550 м/с, продолжительность воздействия 34 мин
– панель с ТЗМК	
<i>Роторная сирена (НИО-18)</i>	<i>Параметры установки при испытании на стойкость к акустическому воздействию</i>
– панель с ТЗМК	P=160 дБ, f=300 Гц, продолжительность воздействия 1800 с
<i>Вибрационный стенд (НИО-18)</i>	<i>Параметры установки при испытании на стойкость к вибрационному воздействию</i>
– панель с ТЗМК	n=150 ед. при f=150 Гц, продолжительность воздействия 100 с, N=20 циклов.

Приведенные данные получены по результатам исследований на 31 партии шликера покрытия ЭВЧ-4М1 и на 150 образцах. Показано, что покрытие устойчиво к указанным видам испытаний.

Покрyтия для плиток из нитевидных кристаллов нитрида кремния

Среди композиционных материалов различного назначения особое место занимают легкие неметаллические теплозащитные материалы на основе керамических волокон. Они обладают комплексом ценных свойств: низкими плотностью и теплопроводностью, высокой термостойкостью. Такими материалами являются теплозащитные материалы, получаемые на основе нитевидных кристаллов нитрида кремния (Si_3N_4). В настоящее время нитрид кремния находит все более широкое применение в качестве основы для получения огнеупорных изделий в составе композиционных керамических материалов вследствие его тугоплавкости, высокой стойкости против тепловых ударов, достаточно высокой жаростойкости. Однако при высоких температурах нитрид кремния способен окисляться. При 1000°C в течение 3 ч кислород окисляет 14,71% порошка Si_3N_4 , при 1300°C – 23,6%. На воздухе окисление начинается при 1000°C – степень разложения порошка составляет 0,11%, далее до температуры 1400°C степень разложения возрастает на 0,2–0,3% каждые 100°C. На воздухе нитрид кремния окисляется с образованием SiO_2 и выделением N_2 . При нагревании нитрида кремния в вакууме в интервале температур 800–1200°C происходит его диссоциация на Si и N_2 .

При определенных условиях нитрид кремния может быть получен в виде нитевидных кристаллов, которые по свойствам несколько отличаются от порошкообразного материала (табл. 9).

Из данных табл. 9 видно, что нитевидные кристаллы Si_3N_4 обладают высокой прочностью при

растяжении и более высоким модулем упругости, чем порошкообразный материал. Кроме того, нитевидные кристаллы Si_3N_4 более устойчивы к окислению при высоких температурах. Такое сочетание свойств позволяет применять их для создания легких теплозащитных материалов.

В ВИАМ разработан теплозащитный материал марки ВТНК на основе нитевидных кристаллов Si_3N_4 с использованием в качестве связующего аморфного диоксида кремния. Материал ВТНК имеет следующие свойства:

Плотность, г/см ³	0,15
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°C), при температуре	
100	0,09
800	0,05
Предел прочности при сжатии, МПа	3,7–5,8
Модуль упругости при сжатии, ГПа	240.

Наряду с комплексом ценных свойств для высокопористых теплозащитных материалов характерны низкая эрозионная устойчивость к воздействию газовых потоков и высокое водопоглощение. Этим вызвана необходимость разработки защитных покрытий.

Для теплозащитного материала ВТНК на рабочие температуры до 1300–1400°C разработано эрозионностойкое влагозащитное покрытие марки ЭВЧ-5.

Установлено, что при длительном обжиге покрытия на воздухе при высоких температурах в материале ВТНК развивается экзотермическая реакция окисления Si_3N_4 , что приводит к «прогарам» образцов. В связи с этим определены допустимые температурно-временные режимы формирования покрытий на образцах материала ВТНК в воздушной атмосфере: при 1000°C длительность выдержки не ограничена; при 1200°C за время выдержки до 7 мин заметных изменений в материале не происходит.

Таблица 9

Свойства нитрида кремния

Вид материала	Плотность, г/см ³	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости, ГПа	ТКЛР: $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
Порошок	3,19	–	460–480	2,75
Нитевидные монокристаллы	3,19	30–35	3800–5100	2,5–3,5

Исследовано влияние химического состава покрытий на их влагозащитные свойства при допустимых температурно-временных режимах формирования. При указанных режимах формирования влагозащитные покрытия получены на основе высококремнеземного и боросиликатного стекол и тетраборида кремния.

Установлено, что для приготовления покрытия ЭВЧ-5 необходимо использовать порошки высококремнеземного и боросиликатного стекол с содержанием частиц с диаметром до 10 мкм – не менее 45% (по массе), с диаметром 30–40 мкм – не более 5% (по массе). Наиболее существенное влияние на формирование слоя покрытия при напылении оказывают условия подачи шликера из краскораспылителя на образец. Получение влагозащитного покрытия обеспечивается нанесением шликера при помощи краскораспылителя с расходом шликера 2 см³/с. Рост величины этого параметра приводит к формированию более рыхлого слоя покрытия.

В интервале температур 350–1400°C покрытие имеет степень черноты выше 0,87.

Проведены испытания покрытия:

- на стойкость к циклическим воздействиям температуры и давления в условиях ЦАГИ. После 10 циклов испытания с максимальной температурой 1300°C разрушения покрытия не обнаружено;
- на эрозионную стойкость в воздушной плазме при температуре поверхности 1350°C;
- на температуростойкость в вакууме при остаточном давлении $133,3 \times 10^3$ Па и температуре 1300°C.

Установлено, что покрытие обладает удовлетворительной эрозионной стойкостью и температуростойкостью в вакууме.

Рентгенофазовый анализ показал, что в объеме покрытия присутствует незначительное количество тетраборида кремния, а в поверхностном слое практически весь тетраборид кремния окисляется при обжиге.

Опытно-промышленное освоение покрытий на Тушинском машиностроительном заводе*

Освоение описанных выше покрытий на Тушинском машиностроительном заводе осуществлялось одновременно с их разработкой. На завод направили технологические рекомендации, технические условия, образцы материалов, а на первом этапе даже некоторые приборы и оснастку.

* Совместная работа с ТМЗ: М.Н. Востриков, А.И. Кузнецов, И.В. Литвинов и НПО «Молния»: Ю.В. Филин, А.И. Еремينا, М.Я. Гофин, В.И. Куликов.

На заводе были созданы отвечающие требованиям по чистоте и другим параметрам участки приготовления покрытий, нанесения и сушки шликеров, обжига покрытий. По рекомендациям ВИАМ завод приобрел современное оборудование, печи для обжига покрытий. В тесном контакте со специалистами ВИАМ разработаны, изготовлены и использованы в производстве покрытий средства малой механизации и автоматизации.

Для обеспечения ТМЗ исходными материалами для покрытий специалисты ВИАМ организовали кооперационные связи предприятий разных ведомств (поставки штабиков высококремнеземных стекол из г. Еревана в г. Обнинск на НПО «Технология» и др.), осуществляли контроль качества каждой партии штабиков. На НПО «Технология» изготавливали из штабиков и кварцевого стекла порошки заданной дисперсности и отправляли их на ТМЗ для получения шликеров покрытий. Донецкий завод химреактивов по документации ВИАМ изготавливал тетраборид кремния, партии которого контролировались в ВИАМ, а затем отправлялись на ТМЗ.

Основной проблемой была проблема повышения выхода годного.

В 1976–1977 гг. выход годного при изготовлении плиток с покрытием ЭВЧ-4 составлял 10–20%. По мере совершенствования составов, технологий приготовления, нанесения и обжига покрытий, в результате повышения технологической культуры и квалификации рабочих и других специалистов ТМЗ выход годного непрерывно рос. Внедрение покрытия ЭВЧ-4М1 способствовало повышению выхода годного в 1981–1982 гг. – до 75–80%, а в дальнейшем (на плитках с покрытиями ЭВЧ-4М1У и ЭВЧ-4М1У-3) – повысился до 88–90% и более.

Окситермосинтез покрытий

Традиционные равновесные материалы не отвечают возросшим требованиям авиакосмической техники. Плиточная теплозащита МКС «Буран», еще недавно восхитившая мир своими аэродинамическими качествами, термостойкостью и прочностью, имеет ограничения по рабочей температуре (1250°C). Легкие и прочные углеродные материалы не обладают достаточной работоспособностью в окислительной газовой среде при высоких температурах из-за интенсивного окисления. Другие равновесные материалы затруднительно применить из-за быстрой деградации при высоких температурах, недопустимо высокой плотности, хрупкости и т. п. Экстре-

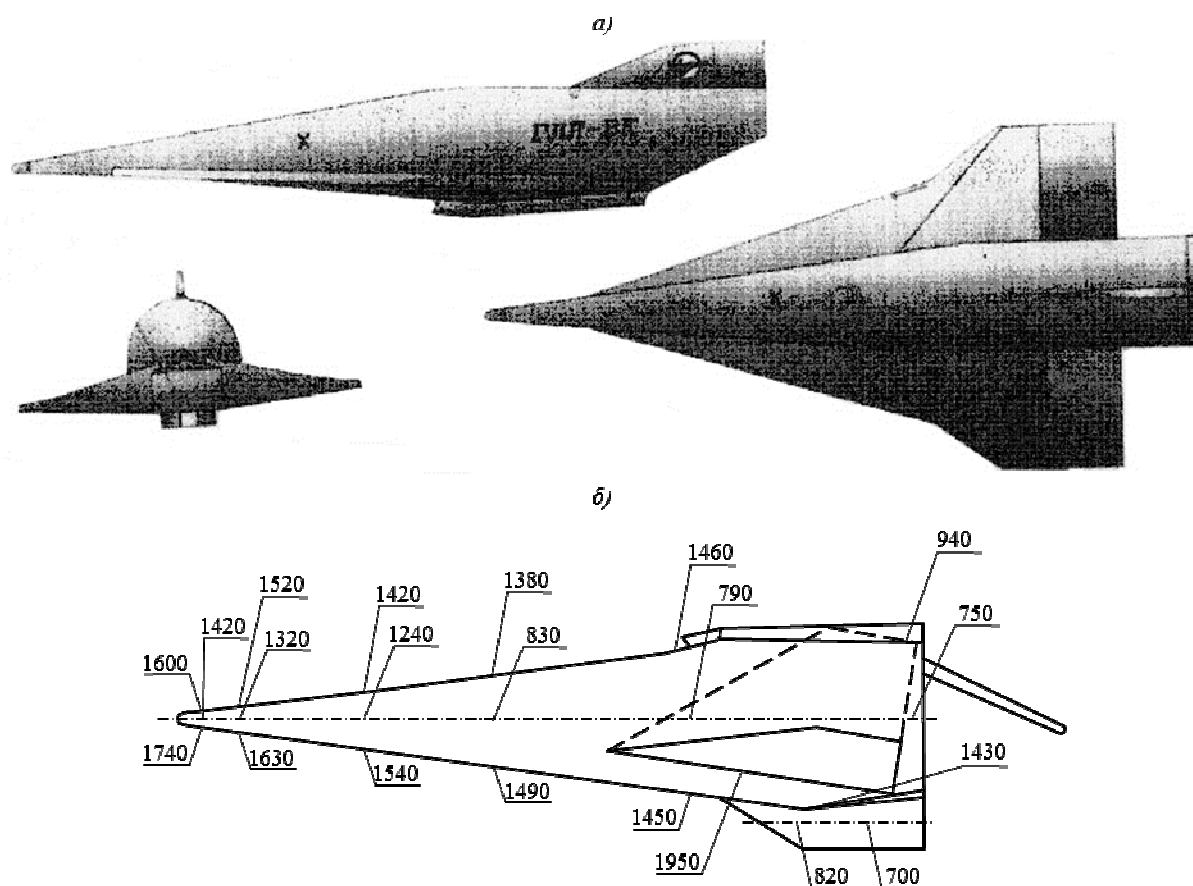


Рис. 10. Гиперзвуковая летающая лаборатория (ГЗЛЛ) (а) и расчетные температуры (в °С) на поверхности ГЗЛЛ (б)

мальные условия движения в плотных слоях атмосферы многоразовых авиакосмических летательных аппаратов, в частности при спуске с орбиты, требуют применения специальных материалов, устойчивых к действию высоких и сверхвысоких (2000–3000°C) температур в окислительной газовой среде (рис. 10). Пришло время создания новых подходов к синтезу и применению высокотемпературных материалов для авиакосмической техники с привлечением обширной информации о биологических объектах, а также результатов исследования в области керамообразующих полимеров [29].

Самые разные объекты живой природы иллюстрируют наличие эффективной защиты от воздействий среды обитания. Кора дерева, чешуя рыбы, кожа млекопитающих могут служить примерами внешних покрытий, способных обеспечить защиту биологических систем от механических и тепловых воздействий и обладающих свойствами самозалечивания и саморегуляции. Архитектоника костной ткани подтверждает реализацию в живых организмах конструктивно-энергетических принципов при образовании и росте костей.

Не менее интересен для разработчиков высокотемпературных материалов и покрытий имею-

щий место в живой природе процесс фотосинтеза, в результате которого агрессивный компонент земной атмосферы – углекислый газ – под действием солнечной энергии трансформируется растениями в углеводороды и кислород.

Новые принципы создания и эксплуатации материалов при высоких температурах, опирающиеся на закономерности функционирования биологических систем и получившие название «окситермосинтез», вначале были сформулированы применительно к защитным технологическим покрытиям, а затем распространены на «черные» покрытия многоразовой теплозащиты корабля «Буран», антиокислительные покрытия углеродных материалов и для перспективных углерод-стеклокерамических КМ.

Окситермосинтез – это процесс, в основе которого лежит использование кислорода земной атмосферы и энергии от аэродинамического нагрева поверхностей изделий, других источников тепла для получения тугоплавких оксидов в покрытиях, поверхностных слоях теплонагруженных узлов и деталей.

Высокотемпературное покрытие является компонентом динамической системы «газовая среда–покрытие–подложка», трансформация которой происходит в соответствии с законами химиче-

ской термодинамики. Покрытия функционально могут быть подобными биологическим системам. Вместе с тем способность вещества покрытия направленно взаимодействовать с газовой средой с образованием новых соединений, отсутствовавших в исходном составе, в том числе с небольшой вязкостью и даже жидких, предполагает возможность самозалечивания трещин и пор, релаксации внутренних напряжений, снижения акустических и вибрационных нагрузок. Взаимодействие кислорода атмосферы с компонентами покрытия, материала с образованием новых более тугоплавких соединений с хорошей устойчивостью при высокой температуре имеет целью уменьшить вероятность окисления и разупрочнения несущих конструкций, диффузию кислорода к ним. При этом имеют место параллельные и последовательные химические и диффузионно-химические взаимодействия между компонентами системы без нарушения устойчивости покрытия, материала основы.

Образование, развитие и деградация покрытия определяются в основном термическим фактором (уровень и продолжительность воздействия высокой температуры), давлением и запасом веществ, способных поглощать кислород газовой среды.

Защитное действие покрытий определяется совокупностью процессов на границах раздела газовой среды и поверхности покрытия, межслойных границах, между покрытием и подложкой. В зависимости от химического и фазового состава покрытия и взаимодействующих фаз реализуются антиокислительные, теплоизоляционные, антифрикционные, оптические или каталитические свойства окситермогенных слоев на защищаемой поверхности материала.

Для реализации окситермосинтеза теплозащитных антиокислительных покрытий используются три типа химических реакций: реакции окисления-восстановления, стеклообразования и спекания. В реакциях окисления атмосферным кислородом исходных компонентов покрытий могут участвовать, например, кремний, бор, бориды, силициды типа SiB_4 , MoSi_2 и др.

Особый интерес представляют процессы образования новых структурных форм из бескислородных соединений и оксидов, имеющих один, два и даже три одинаковых элемента-стеклообразователя. К ним относятся прежде всего кремний и бор. Именно эти элементы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева являются основой многих высокотемпературных соединений и материалов и им принадлежит ведущая роль в процессах окситермосинтеза окситермогенных покрытий и материалов. Послойный рентгенофазовый анализ и сканирование электронного зонда по поверхности и срезам покрытий показали, что синтезированное вещество покрытия состоит из тугоплавкой матрицы и стеклофазы, которая заполняет межфазные области по границам зерен, поры, трещины, капиллярные

каналы. Поверхностный слой стеклофазы служит барьером на пути кислорода из газовой среды во внутренние слои покрытия. Оксидные соединения имеют максимальную концентрацию вблизи внешней границы раздела с газовой средой. В результате реакций в покрытии образуется несколько слоев, различающихся по химическому и фазовому составу и термохимической устойчивости. В каждом слое содержание определенных компонентов оказывается преимущественным. Регулирование процессов химических и фазовых превращений позволяет обеспечить заданный срок службы и рабочую температуру покрытия.

Рабочая температура и термостойкость покрытий возрастают при увеличении содержания тугоплавких и стеклообразующих соединений. Послойный рентгенофазовый анализ показал, что изменение содержания компонентов типа ZrO_2 , ZrSiO_4 по толщине покрытия после высокотемпературных испытаний качественно совпадает с тенденцией изменения содержания Zr и Si в слоях покрытия, контактирующих с газовой средой. Эффективность защитного действия покрытия зависит также от возможности постоянного дообразования новых фаз за счет окисления исходных компонентов.

Экспериментальные исследования и испытания окситермогенных материалов и покрытий подтверждают правомерность разрабатываемых положений окситермосинтеза.

При температуре 1000–1300°C в поверхностных слоях образцов, содержащих в своем составе кремний, происходит накопление фаз типа MeSi . Повышение температуры уменьшает содержание фазы MeSi и приводит к образованию фазы Me_3Si_2 . Дальнейший рост температуры до 1600°C сопровождается увеличением содержания новой фазы (совместные исследования с ИНЭП ИХФ РАН – И.О. Лейпунский, М.Н. Ларичев, Т.М. Вержбицкая, А.И. Малкин).

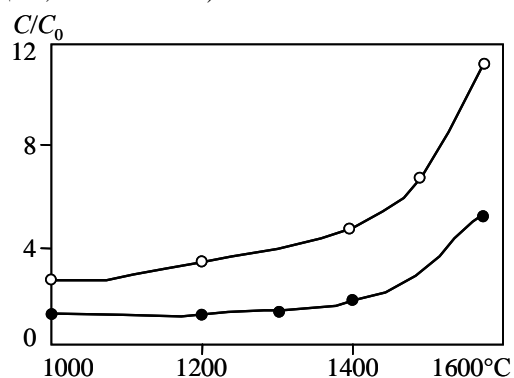


Рис. 11. Температурная зависимость содержания SiO_2 (C_0 , C – в исходном состоянии и после нагрева) в покрытии (при давлении 0,003 МПа) при продолжительности испытаний 10 (●) и 50 мин (○)

При синтезе окситермогенных покрытий важную роль играют кремний и диоксид кремния. В

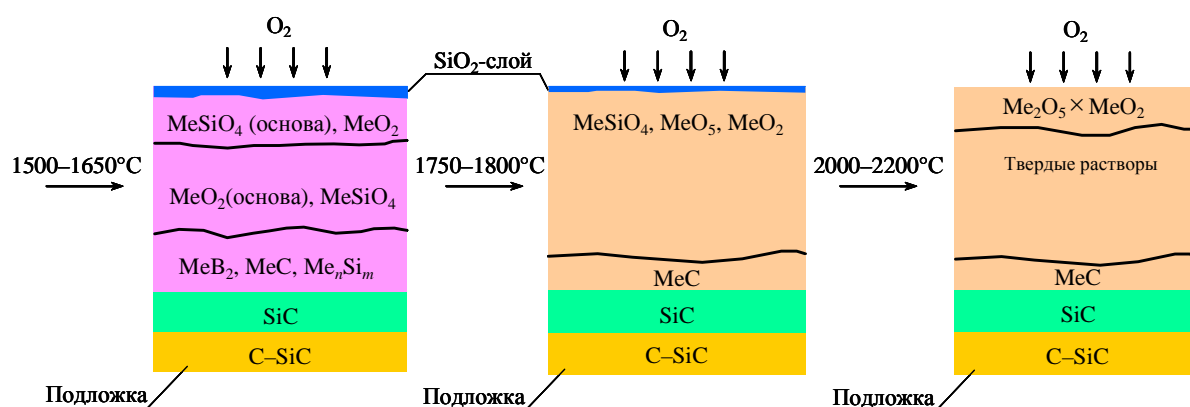


Рис. 12. Изменение состава и строения покрытия при нагреве

Таблица 10

Свойства покрытий для защиты углеродкерамических композиционных материалов

Характеристики	Значения характеристик покрытия	
	ЭВУ-6 (ВИАМ)	RCG (зарубежный аналог, США)
Рабочая температура, °С	1500–2000 (среда окислительная)	1500–1650 (среда окислительная)
Толщина, мкм	100–150	150
Коэффициент излучательной способности, отн. ед.	≥0,8	0,8
Константа скорости каталитической рекомбинации, м/с	<7	–

Температура, °С	Число термоциклов	Продолжительность цикла, мин	Качество покрытия после испытаний
1750	30	10	Удовлетворительное
1950	10	10	
2000	50	1	

исходном состоянии диоксид кремния может отсутствовать в покрытии. Этот оксид образуется при синтезе за счет кислорода газовой среды, а его количество в покрытии может возрастать в процессе службы покрытия в окислительной газовой среде (рис. 11). Важное значение имеет содержание кристаллических модификаций SiO₂: α-кварц, α- и β-кristобалит, β-тридимит. С ростом температуры и продолжительности испытаний содержание кристаллических фаз может увеличиваться, особенно кристобалита. При температуре 1600°С содержание кристаллических фаз SiO₂ может достигать 50%. Для уменьшения кристаллизации SiO₂ целесообразно вводить компоненты, которые способствуют образованию двухкомпонентных и поликомпонентных стеклофаз (напри-мер, борный ангидрид), повышать чистоту исходного сырья.

Большое влияние на термохимическую устойчивость и сопротивление деградации оказывает строение защитных слоев и конструкция покрытия. Разработана и изучена конструкция многослойного покрытия на углеродкерамическом композиционном материале, которая включает внешний стеклокерамический слой, кремнеземнооксидный, оксикарбидный и карбидный слои (рис. 12).

Термогенезис покрытий включает:

- окисление компонентов (HfB₂, HfSi₂) покрытия атмосферным кислородом;
- образование стеклофазы и тугоплавких соединений типа ZrSiO₄, HfSiO₄;
- образование сложного поликомпонентного многослойного покрытия;
- образование газовой фазы, пузырей;
- образование трещин при охлаждении.

Защитный эффект покрытий складывается из захвата и связывания кислорода в «новые» устойчивые соединения и образования на пути кислорода защитных слоев из этих соединений, а также в «залечивании» микротрещин расплавами SiO₂, V₂O₃–SiO₂.

Определена ограниченная область термодинамической устойчивости высокотемпературных соединений циркония, гафния, иттрия и некоторых других металлов, которые можно рассматривать в качестве компонентов внешнего слоя покрытия.

Упругость пара компонентов покрытия и давление в газовой среде в значительной мере определяют максимальную рабочую температуру и срок службы покрытия. Изменение давления газовой среды от 0,005 до 0,1 МПа увеличивает жизнеспособность некоторых составов покрытий при 1800°С в 2–3 раза (табл. 10).

Впервые получены окситермогенные самозалечивающиеся покрытия для защиты углеродных материалов при температуре 1550°C в течение 500 ч. Отмечена линейная зависимость уменьшения массы образцов от продолжительности испытаний, а максимальные абсолютные значения потери массы не превышали 1,2% – за 400 ч и 1,5% – за 500 ч.

Эти уникальные «умные» покрытия и композиционные материалы, способные к самозалечиванию и самовосстановлению, открывают новые исключительные возможности для создания антиокислительной защиты, теплозащиты, элементов конструкций планеров самолетов и газотурбин-

ных двигателей новых поколений благодаря введению «активных компонентов» в виде дисперсных частиц, капсул или прекурсоров, определенным образом размещенных по объему либо по площади покрытия, материала, детали. В эксплуатационных условиях частицы, капсулы и прекурсоры используются как основа для образования соединений и веществ, которые залечивают трещины, поры и другие дефекты либо связывают агрессивные компоненты окружающей среды (кислород, азот). Частицы и капсулы (например, типа SiB₄) подобно костным ламеллам создают преобладающее направление естественного армирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 359–368.
3. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Теплозащитный материал с использованием оксидных армирующих наполнителей //Авиационные материалы и технологии. 2008. №4. С. 13–16.
4. Solntsev S.S., Rosenenkova V.A., Mironova N.A., Gavrilov S.V. SiC–Si₃N₄–SiO₂ high-temperature coatings for metal fiber sealing materials //Journal Springer Link–Glass and Ceramics. 2011. V. 68. №5. P. 194–197.
5. Rosenenkova V.A., Mironova N.A., Solntsev S.S., Gavrilov S.V. Ceramic Coatings for Functionally Graded High-Temperature Heat-Shielding Materials //Journal Springer Link–Glass and Ceramics. 2013. V. 70. №1. P. 26–28.
6. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 380–385.
7. Щетанов Б.В., Щеглова Т.М. Механизм образования стабилизированной структуры в волокнах системы Al₂O₃–SiO₂ /В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 266–270.
8. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 380–385.
9. Каблов Е.Н., Солнцев С.С. Окситермосинтез – новый шаг к материалам для перспективной авиакосмической техники /В сб. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2002. С. 131–137.
10. Banas R., Gzowski E.R., Larsen W.T. Processing aspects of the Space Shuttle orbiter ceramic reusable surface insulation //Cer. Eng. & Sci. Proc. 1983. №7–8. V. 4. P. 591–610.
11. Larson H.K. et al. Environmental testing for evolution of Space Shuttle thermal protection materials and systems /In: NASA TM X-2273. 1973. P. 301–333.
12. Freedom J.F. Coating development of Martin Marietta's reusable surface insulation (MAR-SI) for Space Shuttle applications /In: 18-th National SAMPE symposium and exhibition «New-horizons in materials and processing». 1973. P. 457–470.
13. Garofalini S.H., Banas R., Creedon J. Development of high viscosity coatings for advanced Space Shuttle applications /In: 11-th National SAMPE technical conference. Boston. 1979. P. 114–124.
14. Reaction cured glass and glass coatings: pat. 4093771. US.
15. Three-component ceramic coating for silica insulation: pat. 3955034 US.
16. Goulard R.J. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer //Jet Propulsion. 1958. V. 28. №11. P. 737–745.
17. Goldstein H.B. et al. Reaction cured borosilicate glass coatings for low-density fibrous insulation /In: Plenum Press. «Borate glasses. Structure, properties, application». N.-Y. 1978. P. 623–634.
18. Goulard R.J. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer //Jet Propulsion. 1958. V. 28. №11. P. 734–745.
19. Rakich J.V. Results of a flight experiment of the catalytic efficiency of the Space Shuttle heat shield /In: AIAA Paper. 1982. №944.
20. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение. 1984. 255 с.
21. Берсенев А.Ю., Ряховская З.И., Семенова Е.В. и др. Высокоэффективные эрозионностойкие покрытия для теплозащитных материалов авиационно-космической техники /В Трудях первой Международной авиакосмической конф. «Человек–Земля–Космос». М.: Российская инженерная академия. 1995. Т. 5. С. 235–240.
22. Шалин Р.Е., Солнцев С.С., Берсенев А.Ю. Исследование свойств покрытий плиточной теплозащиты для воздушно-космических летательных аппаратов /В Трудях первой Международной авиакосмиче-

- ской конф. «Человек–Земля–Космос». М.: Российская инженерная академия. 1995. Т. 5. С. 240–249.
23. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Исаева Н.В., Швагирева В.В. Применение стеклокерамических материалов и покрытий в авиакосмической технике // В сб. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2002. С. 137–150.
24. Многоцветный орбитальный корабль «Буран» // Под ред. Ю.Н. Семенова, Г.Е. Лозино-Лозинского. М.: Машиностроение. 1995. С. 108, 447.
25. Jones R.W. Sol-gel preparation of ceramics and glasses // *Metals and Materials*. 1988. №12. P. 748–751.
26. Livage J. Sol-gel processing of metal oxides // *Chemica Scripta*. 1988. V. 28. P. 9–13.
27. Sumio Sakka. Sol-gel glasses and their future applications // *Trans. of the Indian Ceramic Society*. 1987. V. 46 (1). Jan-Fab. P. 1–11.
28. Солнцев С.С. Окситермосинтез покрытий при движении летательного аппарата в атмосфере Земли // *Авиакосмическая техника и технология*. 2000. №4. С. 29–38.
29. Kablov E., Minakov V., Solntsev S., Rosenenkova V., Shvets N. CIMTEC 2002 // *Advanced inorganic structural fiber composites*. 2002. V. 1. P. 163–167.