

УДК 533.6.011.8

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООБМЕНА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{HfB}_2$ -SiC В НЕДОРАСШИРЕННЫХ СТРУЯХ ДИССОЦИИРОВАННОГО АЗОТА И АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ

© 2022 г. А. Ф. Колесников<sup>a,\*</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>c</sup>, Т. И. Муравьева<sup>a</sup>, И. А. Нагорнов<sup>c</sup>, В. И. Сахаров<sup>b,\*\*</sup>, В. Г. Севастьянов<sup>c</sup>, Е. П. Симоненко<sup>c,\*\*\*</sup>, Н. П. Симоненко<sup>c</sup>, А. В. Чаплыгин<sup>a</sup>, О. О. Щербакова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (ИПМех РАН), Москва, Россия

<sup>b</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт механики, Москва, Россия

<sup>c</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва

\*E-mail: koles@ipmnet.ru

\*\*E-mail: sakharov@imec.msu.ru

\*\*\*E-mail: ep\_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 14.03.2022 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

На индукционном ВЧ-плазматроне ВГУ-4 (ИПМех РАН) проведены эксперименты по теплообмену в недорасширенных сверхзвуковых струях высокоэнтальпийного азота с образцами керамики на основе  $\text{HfB}_2$ -SiC. Для условий экспериментов в сверхзвуковых режимах численным методом в рамках уравнений Навье–Стокса и упрощенных уравнений Максвелла выполнено моделирование течений плазмы азота в разрядном канале плазматрона и обтекания недорасширенными струями диссоциированного азота цилиндрической державки с образцом керамики. Из сопоставления экспериментальных и расчетных данных определен возможный диапазон значений эффективного коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов азота на поверхности керамики (при температуре 2000°С в зависимости от ее интегральной излучательной способности). Изучены микроструктура, элементный и фазовый составы поверхности образца керамики состава  $\text{HfB}_2$ -SiC, а также модифицированного двумя объемами процентами графена образца керамики  $\text{HfB}_2$ -SiC-G после воздействия на них сверхзвукового потока частично диссоциированного азота.

*Ключевые слова:* ВЧ-плазматрон, диссоциированный азот, недорасширенная струя, теплообмен, каталитическая рекомбинация атомов азота, керамика

DOI: 10.31857/S0568528122040065

Высокий научный и технический интерес к разработке методов изготовления [1, 2] и подбору наиболее эффективных составов [3, 4] ультравысокотемпературных керамических материалов (УНТС) на основе  $\text{ZrB}_2$ ( $\text{HfB}_2$ )-SiC связан с их высокой перспективностью для применения в условиях аэродинамического нагрева до температур 2000–2500°С. В связи с этим эксперименты по исследованию их поведения под воздействием высокоэнтальпийных потоков различных газов, в частности с применением высокочастотных плазматронов [5–8], имеют особенную важность, поскольку дают возможность оценить применимость такого рода керамических материалов в качестве компонентов наиболее термонагруженных деталей высокоскоростных летательных аппаратов.

С целью повышения трещиностойкости керамики на основе  $\text{ZrB}_2$ ( $\text{HfB}_2$ )-SiC, в том числе и для адаптации к условиям циклического нагрева, в их состав вводят модифицирующие компоненты различной химической природы [9–11]. В частности, чрезвычайно перспективными считаются добавки различных форм углерода [12]: углеродных волокон, частиц графита и пластинок графена (G) [13–15].

При достаточно большом количестве публикаций, посвященных исследованиям гетерогенной каталитической рекомбинации атомов азота на поверхности различных материалов [16–26],

в литературе не найдены работы, направленные на взаимодействие ультравысокотемпературной керамики со сверхзвуковыми высокоэнтальпийными потоками чистого азота. Это может быть востребовано для более глубокого осмысления процессов, протекающих при воздействии воздуха и газо-воздушных сред с пониженным содержанием кислорода.

В представленной работе приведены результаты расчетно-экспериментального исследования теплообмена, определения каталитических свойств поверхности образцов ультравысокотемпературной керамики на основе  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ , нагреваемых в недорасширенных струях диссоциированного азота ВЧ-плазмотрона ВГУ-4. Выполнен анализ микроструктуры, элементного и фазового состава поверхности образца керамического материала состава  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  и образца, модифицированного двумя объемными процентами графена ( $\text{HfB}_2\text{-SiC-G}$ ), после воздействия на них сверхзвукового потока частично диссоциированного азота.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТЫ В НЕДОРАСШИРЕННЫХ СТРУЯХ ЧАСТИЧНО ДИССОЦИИРОВАННОГО АЗОТА

Эксперименты в сверхзвуковых режимах работы ВЧ-плазмотрона ВГУ-4 [27, 28] проводились в недорасширенных высокоэнтальпийных струях азота, истекающих из водоохлаждаемого конического сопла с диаметром выходного сечения  $D_s = 50$  мм. Теплообмен водоохлаждаемой медной цилиндрической модели диаметром  $d_m = 30$  мм со скругленной кромкой и плоским образцом керамики в носовой части, расположенным на расстоянии 30 мм от среза сопла, экспериментально исследован при давлении в барокамере установки 8.5 гПа, постоянном расходе газа в разрядном канале 3.6 г/с и мощности ВЧ-генератора плазмотрона по анодному питанию 64 кВт. В экспериментах исследованы два вида образцов: ультравысокотемпературная керамика состава  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  и модифицированная двумя объемными процентами графена керамика  $\text{HfB}_2\text{-SiC-G}$ .

На рис. 1 представлена схема применявшейся модели [29, 30]. Образцы керамики, представлявшие собой цилиндрические таблетки диаметром 15 мм и высотой 3–5 мм, устанавливались в гнезде водоохлаждаемого калориметра на трении, для ограничения тепловых потерь в зазор между стенками водоохлаждаемого калориметра и образцом помещались высокотемпературная гибкая теплоизоляция на основе SiC и углеволокна. Особенности конструкции интегрированного в модель калориметра позволяют надежно фиксировать исследуемый образец и измерять тепловые потери на боковой и тыльной поверхностях образца, при этом образец может быть нагрет до температур выше 2000°C.

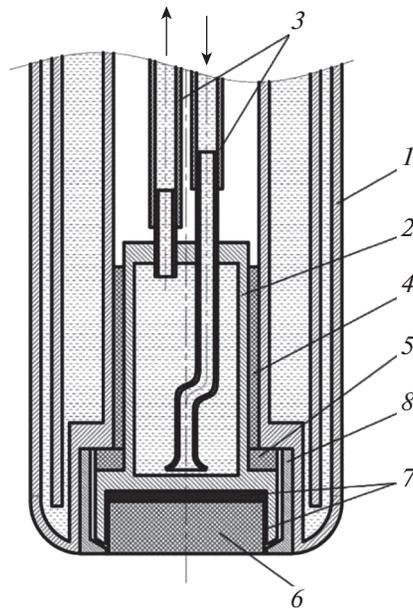
В процессе эксперимента цветовая температура в центре лицевой поверхности керамического образца регистрировалась пирометром спектрального отношения “Mikron M770S”. Точность измерений пирометра в диапазоне температур 1000–3000°C составляет  $\pm 15^\circ\text{C}$ . Показатель визирования используемой модели пирометра – 1:180. Поле температуры на лицевой поверхности образца регистрировалось термовизором “Тандем VS415U”. Массовый расход охлаждающей воды в калориметре измерялся ультразвуковым жидкостным расходомером “Bronkhorst ES-FLOW”. Разность температур охлаждающей воды на выходе из калориметра и на входе в него измерялась экранированной дифференциальной термопарой хромель-алюмель. Массовый расход азота в разрядном канале контролировался с помощью электронного газового ротаметра “Bronkhorst MV-306”.

На рис. 2 представлены характерные зависимости от времени цветовой температуры нагреваемой поверхности керамического образца, давления в барокамере установки ВГУ-4 и мощности ВЧ-генератора плазмотрона по анодному питанию, которые регистрировались в процессе экспериментов. Выраженные пульсации цветовой температуры, вероятно, могут быть связаны с химическими реакциями, протекающими на нагреваемой поверхности образца при воздействии высокоэнтальпийного потока азота.

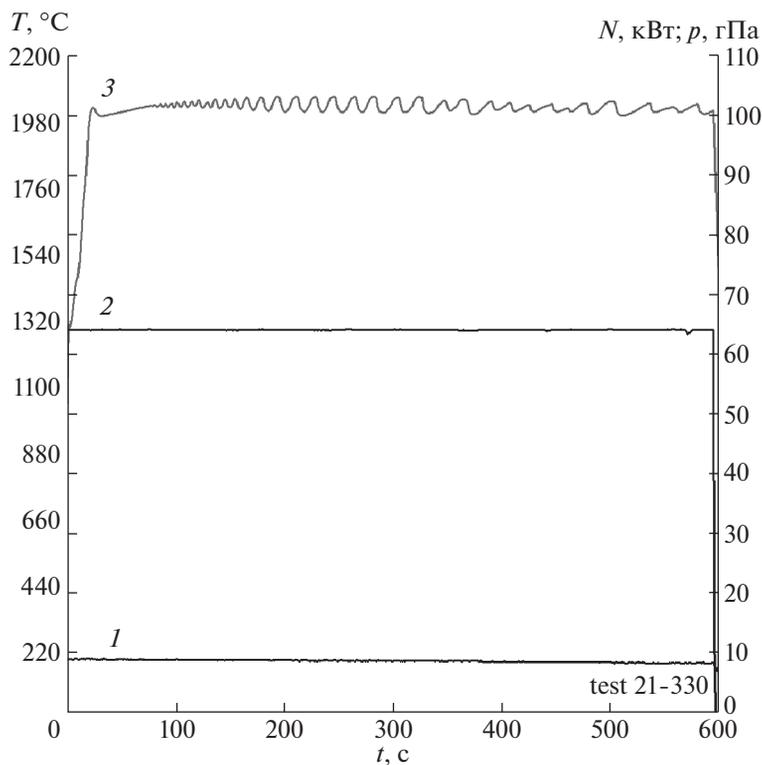
Тепловой поток к поверхности образца в установившемся режиме определялся из уравнения теплового баланса:

$$Q_w = \varepsilon_t \cdot \sigma \cdot T_c^4 \cdot A + \Delta T \cdot C_p \cdot g_{water} \quad (1)$$

Здесь  $Q_w$  – тепловой поток к лицевой поверхности образца,  $\varepsilon_t$  – интегральная излучательная способность поверхности,  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана,  $T_c$  – температура лицевой поверхности по данным пирометра спектрального отношения (К),  $A$  – площадь части поверхности образца, излучающей в окружающее пространство (лицевая поверхность и участок боковой по-



**Рис. 1.** Схема водоохлаждаемой медной цилиндрической модели: 1 – водоохлаждаемая медная державка, 2 – водоохлаждаемый калориметр, 3 – водяные трубопроводы, 4 – фторопластовая теплоизолирующая втулка, 5 – теплоизолирующая шайба, 6 – образец из керамики, 7 – высокотемпературная теплоизоляция, 8 – экранирующая втулка.



**Рис. 2.** Зависимости от времени давления в барокамере  $P_{\infty}$  (1), мощности ВЧ-генератора плазмотрона по анодному питанию  $N_{ар}$  (2) и цветовой температуры в центре лицевой поверхности образца  $T_c$  (3) в эксперименте по теплообмену керамики  $HfB_2-SiC$  в недорасширенной высокоэнтальпийной струе азота, истекающей из водоохлаждаемого конического сопла диаметром  $D_s = 50$  мм.

верхности высотой 1 мм),  $\Delta T$  – разность температур охлаждающей воды на выходе из калориметра и на входе в него,  $C_p$  – удельная теплоемкость воды,  $g_{water}$  – массовый расход воды через калориметр.

Измерение температуры пирометром спектрального отношения производится в центре лицевой поверхности образца, для корректного определения теплового потока по формуле (1) исследуемый образец должен быть нагрет достаточно равномерно, что контролируется в процессе эксперимента термовизором “Тандем VS415U”.

Результаты расчета теплового потока по формуле (1) зависят от задаваемого значения интегральной излучательной способности поверхности образца  $\epsilon_i$ . Точное определение излучательной способности поверхности керамического образца, нагретого до высокой температуры химически активным высокоэнтальпийным потоком газа, является сложной самостоятельной экспериментальной задачей. В представленной работе измеренные тепловые потоки приведены для диапазона значений интегральной излучательной способности поверхности от 0.7 до 0.9, что соответствует наиболее распространенным результатам оценок других авторов для схожих по свойствам керамических материалов  $ZrB_2(HfB_2)$ -SiC [31–33].

## 2. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численное моделирование неравновесных течений плазмы азота в разрядном канале ВЧ-плазмотрона с индукционным нагревом газов и в истекающих недорасширенных струях диссоциированного и частично ионизованного азота проводилось для условий работы установки ВГУ-4. Геометрия расчетной области и применявшиеся расчетные методы аналогичны использованным в [29] для образцов из графита. Применялась технология, основанная на комплексе программ численного интегрирования уравнений Навье–Стокса [34] и специальных программ-генераторов, взаимодействующих с базами данных по термодинамическим и переносным свойствам индивидуальных газовых веществ [35].

Система нестационарных уравнений Навье–Стокса в квазитрехмерном приближении решалась численно на структурированной криволинейной сетке методом конечного объема. Система конечно-разностных уравнений состояла из численных аналогов уравнений сохранения для четырехугольных ячеек, покрывающих расчетную область, и разностных аппроксимаций граничных условий. Методом конечного объема определялось приближенное решение – значения физических переменных  $Z_{ij}$  (давления, температуры, вектора скорости, концентраций компонентов) в центре каждой ячейки  $(x_{ij}, y_{ij})$  и в центре каждой стороны ячейки  $(x_{wi}, y_{wi})$ , примыкающей к твердой стенке. Невязкие численные потоки  $F_G^{inv}$  через стороны ячейки вычислялись по результату решения задачи Римана о распаде произвольного разрыва  $Z_G = Ri(Z_G^L, Z_G^R)$  [36], где  $Ri$  – оператор решения задачи Римана. Граничные значения  $Z_G^{L,R}$  определялись по лимитированным одномерным экстраполяционным формулам вектора  $Z$  от центров ячеек к центрам сторон. Численные значения вязких потоков  $F_G^{vis}$  через стороны ячеек определялись по центральным и одно-сторонним разностным формулам второго порядка точности.

Разностные уравнения решались с помощью двухслойной неявной итерационной схемы, основанной на неявной аппроксимации нестационарных уравнений Навье–Стокса. В конструкции неявного итерационного оператора использовалось расщепление Якобианов численных потоков с учетом знаков собственных значений. Приближенное обращение неявного оператора реализовывалось методом последовательной релаксации Гаусса–Зейделя в линиях с применением  $LU$ -разложения блочно-тридиагональных матриц при решении уравнений на каждой линии.

Использовались следующие граничные условия: во входном сечении разрядного канала задавались все необходимые параметры течения, с учетом закрутки потока. На оси канала использовались условия симметрии. Поскольку одновременно рассчитывалось течение и около цилиндрической модели, располагавшейся в барокамере ВЧ-плазмотрона, то в выходном сечении расчетной области ставились “неотражающие” граничные условия. На всех твердых поверхностях (стенка кварцевой трубки, торец входного участка разрядного канала, поверхности звукового сопла и цилиндрической модели) задавались нулевые значения компонент скорости и определенные значения температуры. Стенка разрядного канала полагалась некаталитической по отношению к рекомбинации атомарных компонентов диссоциированной и частично ионизованной смеси. Полная постановка задачи приведена в [37, 38].

Индуктор в расчете заменялся пятью бесконечно тонкими кольцевыми витками. При расчете высокочастотного вихревого электрического поля на основе локально одномерного приближения использовались предположения: электромагнитное поле считалось монохроматическим с заданной частотой, определяемой высокочастотным током в индукторе (частота тока в индукторе 1.76 МГц); плазма квазинейтральна; магнитная проницаемость плазмы  $\mu = 1$ ; диэлектрическая проницаемость плазмы не зависит от электромагнитного поля и, следовательно, не зависит от координат; током смещения можно пренебречь; изменение электрического поля в осевом направлении пренебрежимо мало по сравнению с его изменением в радиальном направлении. При совместном расчете течения плазмы азота и электромагнитного поля в разрядном канале плазмотрона в качестве определяющего параметра задавалась также мощность  $N_{pl}$ , вкладываемая в разряд, а соответствующий ток в индукторе определялся в процессе решения. Значение  $N_{pl}$ , в свою очередь, определялось с помощью калориметрических измерений выносимой мощности из разрядного канала плазмотрона:  $N_{pl} = N_{ap} * Eff(N_{ap})$ . Полная постановка электромагнитной части задачи приведена в [39].

В данной работе многокомпонентная частично ионизованная плазма азота рассматривалась как смесь идеальных газов, в которой могут протекать химические реакции и реакции ионизации. Вращения и колебания молекул описывались моделью “жесткий ротатор-гармонический осциллятор” с бальмановским распределением по энергетическим уровням. Предполагалось, что все компоненты находятся в основном электронном состоянии, и вращательная и колебательная температуры молекул равны поступательной температуре. В расчетах учитывались 5 нейтральных и ионизованных компонентов смеси азота: N, N<sub>2</sub>, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> и e<sup>-</sup>. Термодинамические и термохимические данные для рассматриваемых компонентов брались из [35]. Числовые значения констант химических реакций, протекающих в высокотемпературной смеси N, N<sub>2</sub>, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> и e<sup>-</sup>, заимствованы из [40–43].

Транспортная модель необходима для вычисления вязких потоков массы компонентов, импульса и энергии в многокомпонентном газе. Молярные диффузионные потоки определялись из соотношений Стефана-Максвелла для частично ионизованной смеси газа [44] с использованием условий квазинейтральности смеси и отсутствия тока проводимости. Термодиффузией пренебрегалось. Для вычисления коэффициентов вязкости и теплопроводности газовой смеси использовались приближенные формулы Уилке-Васильевой [45]. Проводимость плазмы определялась в пренебрежении скоростью диффузии тяжелых частиц по сравнению с электронами [38].

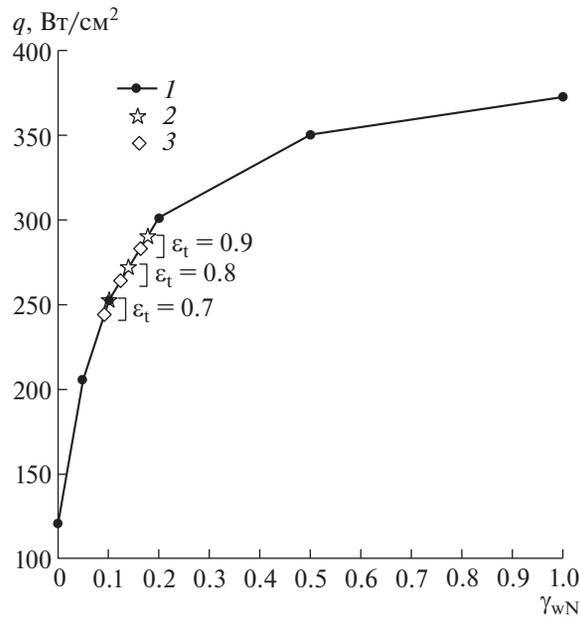
Бинарные коэффициенты диффузии вычислялись по двухпараметрической интерполяционной формуле [46] через сечения упругих столкновений диффузионного типа нейтральных атомов и молекул между собой и с ионами. Эта формула построена на основе значений сечений при низкой ( $T_1 = 300$  К) и высокой ( $T_2 = 20000$  К) температурах. Взаимодействие заряженных частиц описывается в приближении парных столкновений с использованием экранированного кулоновского потенциала. Для расчета интегралов столкновений этого типа используются аппроксимационные зависимости, приведенные в [47]. Числа Шмидта для всех компонентов, необходимые при расчете коэффициентов вязкости и теплопроводности, вычислялись в предположении, что отношение значений всех сечений столкновений “вязкостного” типа к соответствующим сечениям “диффузионного” типа равно 1.1.

В настоящих расчетах химически неравновесных течений для диссоциированного и частично ионизованного азота предполагалось, что каталитическая рекомбинация атомов азота на поверхности образца керамики (S) описывается простой реакцией первого порядка:  $N + N + S \rightarrow N_2 + S$ , массовый диффузионный поток атомов к поверхности керамики имеет вид:

$$J_N = -\rho K_{wN} C_N$$

где  $\rho$  – плотность газа,  $C_N$  – массовая концентрация атомов N. Константа скорости рекомбинации  $K_{wN}$  выражается через эффективный коэффициент рекомбинации  $\gamma_{wN}$ :

$$K_{wN} = \frac{2\gamma_{wN}}{2 - \gamma_{wN}} \left( \frac{R_A T_w}{2\pi m_N} \right)^{0.5}$$



**Рис. 3.** Рассчитанные зависимости плотностей тепловых потоков в критической точке цилиндрической модели с керамическим образцом от эффективного коэффициента каталитической рекомбинации атомов азота (кривая 1) маркерами 2 и 3 на кривой отмечены экспериментальные данные для образцов  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  и  $\text{HfB}_2\text{-SiC-G}$  соответственно.

### 3. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 3 приведены плотности тепловых потоков в точке торможения в зависимости от величины  $\gamma_{wN}$ . Здесь же даны измеренные значения тепловых потоков для того же режима обтекания для двух образцов керамики ( $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  и  $\text{HfB}_2\text{-SiC-G}$ ) в зависимости от заданной интегральной излучательной способности поверхности.

В табл. 1, 2 приведены экспериментальные значения тепловых потоков и температуры поверхности керамического образца  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  (табл. 1) и  $\text{HfB}_2\text{-SiC-G}$  (табл. 2).

Расчетное значение давления торможения, осредненное по поверхности образца, для рассмотренного режима обтекания составило 0.028 атм. Как видно из табл. 1, 2, измеренные значения тепловых потоков при одинаковом режиме обтекания для обоих керамических образцов практически совпадают.

Из сравнений величин плотностей тепловых потоков, полученных в расчетах и экспериментах, можно заключить, что для принятого диапазона возможных значений интегральной излучательной способности поверхности образцов  $\gamma_{wN}$  лежит в интервале от 0.09 до 0.18. Таким обра-

**Таблица 1**

Заданное значение интегральной излучательной способности поверхности $\epsilon_t$	Измеренная плотность теплового потока $q_{exp}$ , (Вт/см <sup>2</sup> )	Температура поверхности образца, (°C)
0.7	252	~2000
0.8	272	
0.9	290	

Таблица 2

Заданное значение интегральной излучательной способности поверхности $\epsilon_t$	Измеренная плотность теплового потока $q_{exp}$ , (Вт/см <sup>2</sup> )	Температура поверхности образца, (°С)
0.7	244	~2000
0.8	264	
0.9	283	

зом, в условиях обтекания сверхзвуковой струей диссоциированного азота образцы керамики  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  и  $\text{HfB}_2\text{-SiC-G}$  проявили себя как среднекаталитические материалы.

#### 4. АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ

Поверхность обоих керамических материалов после воздействия на них сверхзвукового потока частично диссоциированного азота изучена с использованием рентгенофазового анализа, а также растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным элементным микроанализом локальных областей.

Рентгенограммы поверхности керамических образцов до и после воздействия записывались на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , разрешение  $0.02^\circ$  при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ выполнялся с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database (COD).

Изучение микроструктуры поверхности образцов выполнено с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650 при ускоряющем напряжении 10 кВ в режиме детектирования вторичных электронов. Локальный химический анализ областей размером  $25 \times 30$  мкм выполнен с помощью приставки для рентгеноспектрального элементного микроанализа EDAX в режиме детектирования высокоэнергетических обратноотраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Как видно из рентгенограмм, представленных на рис. 4, как для материала  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ , так и для образца  $\text{HfB}_2\text{-SiC-G}$  происходит практически полное удаление кристаллического карбида кремния. Так, при сохранении высокой интенсивности рефлексов гексагональной фазы  $\text{HfB}_2$  [48] интенсивность рефлексов, относящихся к кубической фазе  $\text{SiC}$  [49] и хорошо проявившихся для исходных образцов (рентгенограммы 1 и 3), снижается почти до нуля (рентгенограммы 2 и 4). Кроме того, появились низкоинтенсивные рефлексы кубического твердого раствора – карбонитрида гафния  $\text{Hf(C,N)}$  ( $\text{HfC}$  [50],  $\text{HfN}$  [51],  $\text{Hf(C}_{0.5}\text{N}_{0.5})}$  [51]). Имеющиеся примеси моноклинного оксида гафния [52], вероятно, связаны с некоторым окислением образцов на стадии охлаждения.

Выполненный элементный анализ микрообластей размером  $25 \times 30$  мкм поверхностей керамических материалов  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  и  $\text{HfB}_2\text{-SiC-G}$  после воздействия (рис. 5) показал, что содержание кремния в результате снизилось в 3–7 раз. Так, атомное соотношение  $n(\text{Hf}):n(\text{Si})$  для первого образца составляет 11.7, а для второго – 6.5 при расчетном значении этой величины 1.6. Это может быть вызвано высокотемпературной диссоциацией карбида кремния и/или взаимодействием  $\text{SiC}$  с молекулярным и, тем более, атомарным азотом с уносом нитрида кремния потоком. Данные процессы приводят к обеднению материала кремнием при сохранении достаточно высокого количества углерода на поверхности, который частично включается в состав твердого раствора  $\text{Hf(C, N)}$ . Кроме того, несмотря на большую погрешность EDS-анализа при определении легких химических элементов, можно сделать вывод о повышенном содержании азота в поверхностных и приповерхностных слоях образцов. При этом содержание углерода существенно выше, чем это можно было бы предполагать, исходя из концентрации карбо-нитрида гафния на рентгенограммах (рис. 4), т.е. можно предположить также его существование в виде аморфной сажи.

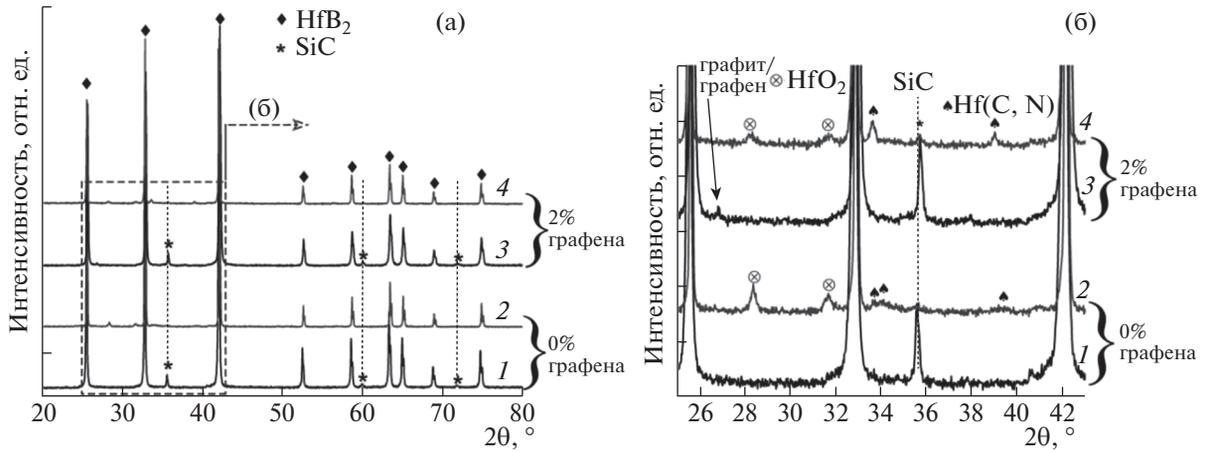


Рис. 4. Рентгенограммы поверхности (а) керамических образцов HfB<sub>2</sub>-SiC (1, 2) и HfB<sub>2</sub>-SiC-G (3, 4) до (1, 3) и после воздействия сверхзвукового потока частично диссоциированного азота (2, 4); укрупненный участок рентгенограмм (б) в диапазоне углов 2θ = 25–43°.

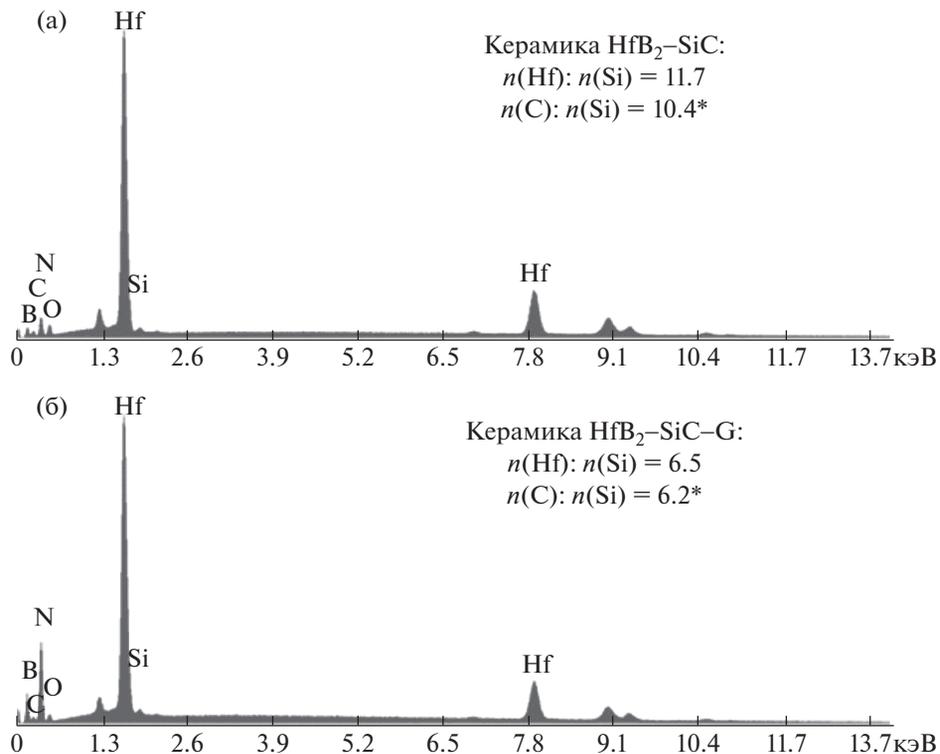
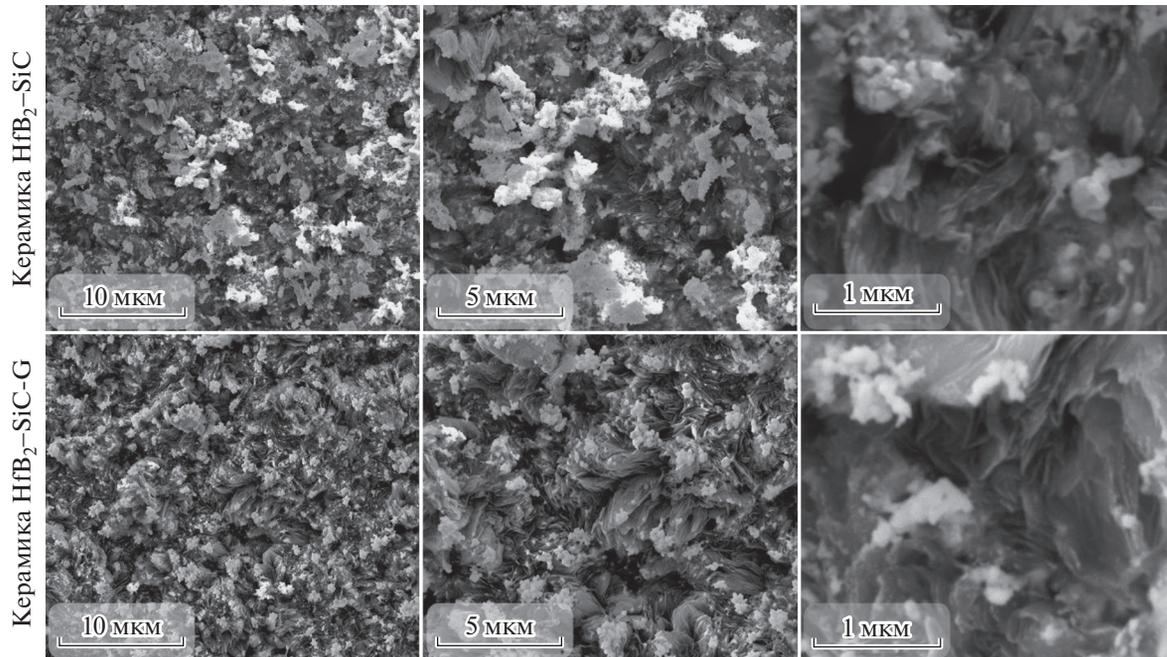


Рис. 5. EDS-спектры поверхности керамических образцов HfB<sub>2</sub>-SiC (а) и HfB<sub>2</sub>-SiC-G (б) после воздействия сверхзвукового потока частично диссоциированного азота; содержание углерода дано ориентировочно из-за высокой погрешности его определения.

Изучение микроструктуры поверхности керамических образцов (рис. 6) показало, что в результате воздействия потока частично диссоциированного азота сформировались иерархически организованные пластинчатые и слоистые структуры, ориентированные преимущественно перпендикулярно к плоскости поверхности, которые свойственны при протекании газофазных реакций. Высокодисперсные светлые частицы на вершинах данных образований, вероятно, относятся к примесной фазе оксида гафния.



**Рис. 6.** Микроструктура поверхности керамических образцов  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  и  $\text{HfB}_2\text{-SiC-G}$  после воздействия сверхзвукового потока частично диссоциированного азота (по данным растровой электронной микроскопии, режим детектирования вторичных электронов).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено экспериментальное и численное исследование течений и теплообмена в недорасширенных струях диссоциированного азота для условий, реализованных на 100-киловаттном ВЧ-плазматроне ВГУ-4.

Из сопоставления экспериментальных и расчетных данных по тепловым потокам к поверхности образцов керамики  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  и  $\text{HfB}_2\text{-SiC-G}$  определен эффективный коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов азота  $\gamma_{wN}$  на поверхности при температуре  $2000^\circ\text{C}$ . Для обоих исследованных образцов  $\gamma_{wN}$  лежит в интервале от 0.09 до 0.18 при допущении, что излучательная способность их поверхностей  $\epsilon_t$  находится в интервале от 0.7 до 0.9. Таким образом, образцы керамики  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  и  $\text{HfB}_2\text{-SiC-G}$  в условиях обтекания сверхзвуковым потоком частично диссоциированного азота проявляют себя как среднекаталитичные материалы.

В результате изучения поверхности и приповерхностной области керамических материалов  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  и  $\text{HfB}_2\text{-SiC-G}$  после воздействия на них сверхзвукового потока частично диссоциированного азота показано, что при этом происходят химические процессы, существенным образом изменяющие микроструктуру и состав. С использованием совокупных данных рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов установлено, что из-за установившихся температур  $>2000^\circ\text{C}$  при пониженном давлении происходит диссоциация карбида кремния и частичное удаление кремния. Оставшийся углерод, вероятно, может находиться на поверхности как в виде аморфной сажи, так и участвовать в формировании новой фазы карбо-нитрида гафния.

Работа выполнена по темам государственных заданий Института Механики МГУ и ИПМех РАН (№ государственной регистрации АААА-А16-116021110205-0 и АААА-А20-120011690135-5 соответственно) при частичной поддержке гранта РФФИ № 20-01-00056. Изучение фазового состава поверхности образцов выполнено с применением оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Servadei F., Zoli L., Galizia P., Melandri C., Sciti D.* Preparation of UHTCMCs by hybrid processes coupling Polymer Infiltration and Pyrolysis with Hot Pressing and vice versa // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. № 42. P. 2118–2126.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.039>
2. *Aguirre T.G., Lamm B.W., Cramer C.L., Mitchell D.J.* Zirconium-diboride silicon-carbide composites: A review // *Ceram. Int.* 2022. № 48. P. 7344–7361.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.314>
3. *Mungiguerra S., Cecere A., Savino R., Saraga F., Monteverde F., Sciti D.* Improved aero-thermal resistance capabilities of ZrB<sub>2</sub>-based ceramics in hypersonic environment for increasing SiC content // *Corros. Sci.* 2021. № 178. P. 109067.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109067>
4. *Mungiguerra S., Di Martino G.D., Cecere A., Savino R., Zoli L., Silvestroni L., Sciti D.* Ultra-high-temperature testing of sintered ZrB<sub>2</sub>-based ceramic composites in atmospheric re-entry environment // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2020. № 156. P. 119910.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119910>
5. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Chaplygin A.V., Lysenkov A.S., Nagornov I.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* Oxidation of HfB<sub>2</sub>-SiC-Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> ceramic material by a supersonic flow of dissociated air // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. № 41. P. 1088–1098.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001>
6. *Zhuravleva P.L., Lutsenko A.N., Lebedeva Y.E., Sorokin O.Y., Gulyaev A.I., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F.* Formation of a Glass Layer in Ceramic Composite Materials as a Result of Exposure to High-Enthalpy Flow // *Glas. Ceram.* № 78. 2021. P. 219–225.  
<https://doi.org/10.1007/s10717-021-00383-z>
7. *Sinitsyn D.Y., Anikin V.N., Eremin S.A., Vanyushin V.O., Shvetsov A.A., Bardin N.G.* Heat-Resistant Coatings of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-SiC on Carbon-Carbon Composite Materials for Aerospace Applications // *Refract. Ind. Ceram.* 2020. № 61 P. 456–462.  
<https://doi.org/10.1007/s11148-020-00502-3>
8. *Marschall J., Pejakovic D., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Panerai F., Chazot O.* Temperature jump phenomenon during plasmatron testing of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultrahigh-temperature ceramics // *J. Thermophys. Heat Transf.* 2012. № 26. P. 559–572.  
<https://doi.org/10.2514/1.T3798>
9. *Adibpur F., Tayebifard S.A., Zakeri M., Shahedi Asl M.* Spark plasma sintering of quadruplet ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC-Cf composites // *Ceram. Int.* 2020. № 46. P. 156–164.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.243>
10. *Jarman J.D., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Watts J.L., King D.S.* Mechanical properties of fusion welded ceramics in the SiC-ZrB<sub>2</sub> and SiC-ZrB<sub>2</sub>-ZrC systems // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. № 42. P. 2107–2117.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.019>
11. *Liu C., Yuan X., Wang W., Liu H., Li C., Wu H., Hou X.* In-situ fabrication of ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiCnws hybrid nanopowders with tuneable morphology SiCnws // *Ceram. Int.* 2022. № 48. P. 4055–4065.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.195>
12. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* ZrB<sub>2</sub>/HfB<sub>2</sub>-SiC ultra-high-temperature ceramic materials modified by carbon components: the review // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. № 63. P. 1772–1795.  
<https://doi.org/10.1134/S003602361814005X>
13. *Shahedi Asl M., Ghassemi Kakroudi M.* Characterization of hot-pressed graphene reinforced ZrB<sub>2</sub>-SiC composite // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. № 625. P. 385–392.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.028>
14. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Chaplygin A.V., Lysenkov A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L., Gubin S.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* Oxidation of graphene-modified HfB<sub>2</sub>-SiC ceramics by supersonic dissociated air flow // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. № 42. P. 30–42.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.020>
15. *Zhang X., An Y., Han J., Han W., Zhao G., Jin X.* Graphene nanosheet reinforced ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramic composite by thermal reduction of graphene oxide // *RSC Adv.* 2015. № 5. P. 47060–47065.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA05922D>
16. *Hays G.N., Tracy C.J., Oskam H.J.* Surface Catalytic Efficiency of a Sputtered Molybdenum Layer on Quartz and Pyrex of the Recombination of Nitrogen Atoms // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. № 5. P. 2027–2034.
17. *Halpern B., Rosner D.B.* Chemical Energy Accommodation at Catalytic Surfaces. Flow Reactor Studies of the Association of Nitrogen Atoms at Metals at High Temperatures // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1978. V. 74. № 8. P. 1883–1912.
18. *Жестков Б.Е., Книвель А.Я.* Взаимодействие диссоциированного потока азота с металлическими поверхностями // *Ученые записки ЦАГИ.* 1979. Т. X. № 6. С. 37–50.

19. Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Якушин М.И. Влияние каталитической активности поверхности на неравновесный теплообмен в дозвуковой струе диссоциированного азота // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 3. С. 166–172.
20. Kolodziej P., Stewart D.A. Nitrogen Recombination on High-Temperature Reusable Surface Insulation and the Analysis of its Effects on Surface Catalysis // AIAA Paper. 1987. 87–1637.
21. Александров Е.Н., Андропова Ю.И., Жестков Б.Е., Козлов С.Н., Литвин А.С. Определение скоростей гетерогенной рекомбинации атомов азота на металлах и кварце // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации. М.: Наука, 1987. С. 132–140.
22. Залогин Г.Н., Итин П.Г., Лунев В.В., Перов С.Л. О сублимации платины при каталитической гетерогенной рекомбинации атомов азота на ее поверхности // Письма в журнал технической физики. 1988. Т. 14. № 22. С. 2077–2081.
23. Васильевский С.А., Колесников А.Ф., Якушин М.И. Определение эффективных вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов в условиях влияния на тепловой поток газофазных реакций // ТВТ. 1991. Т. 29. № 3. С. 521–529.
24. Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. М.: Энергоатомиздат, 1994. 400 с.
25. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы при входе в атмосферу. М.: МГУ, 1999. 126 с.
26. Ковалев В.Л., Колесников А.Ф. Экспериментальное и теоретическое моделирование гетерогенного катализа в аэротермохимии (обзор) // Изв. РАН. МЖГ. 2005. № 5. С. 3–31.
27. Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. Индукционные плазмотроны серии ВГУ // Актуальные проблемы механики. Физико-химическая механика жидкостей и газов. М.: Наука, 2010. С. 151–177.
28. Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Yakushin M.I. An Induction Plasma Application to “Buran’s” Heat Protection Tiles Ground Tests // SAMPE Journal. 1992. № 28 (3). P. 29–33.
29. Колесников А.Ф., Лукомский И.В., Сахаров В.И., Чапыгин А.В. Экспериментальное и численное моделирование теплообмена поверхности графита в недорасширенных струях диссоциированного азота // Изв. РАН. МЖГ. 2021. № 6. С. 136–144.  
<https://doi.org/10.31857/S0568528121060074>
30. Патент на полезную модель № 205572 U1 Российская Федерация, МПК G01N 25/00. Устройство для измерения теплового потока к поверхности материала, нагретого в струе высокоэнтальпийного газа до высоких температур: № 2021109253: заявл. 05.04.2021; опубл. 21.07.2021 / И.В. Лукомский, А.В. Чапыгин, А.Ф. Колесников.
31. Marschall J., Pejaković D.A., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Panerai F., Chazot O. Temperature jump phenomenon during plasmatron testing of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultrahigh-temperature ceramics // Journal of thermophysics and heat transfer. 2012. Т. 26. № 4. С. 559–572.
32. Scatteia L., Borrelli R., Cosentino G., Bêche E., Sans J.L., Balat-Pichelin M. Catalytic and radiative behaviors of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultrahigh temperature ceramic composites // Journal of Spacecraft and rockets. 2006. Т. 43. № 5. С. 1004–1012.
33. Marschall J., Fletcher D.G. High-enthalpy test environments, flow modeling and in situ diagnostics for characterizing ultra-high temperature ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2010. Т. 30. № 11. С. 2323–2336.
34. Afonina N.E., Gromov V.G., Sakharov V.I. HIGHTEMP technique of high temperature gas flows numerical simulations // Proc. 5th Europ. Symp. on Aerothermodyn. Spase Vehicles. Cologne, Germany, 2004. SP 563. Noordwijk: ESTEC. P. 323–328.
35. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 1. 495 с.; Т. 1. Кн. 2. 327 с.
36. Годунов С.К., Забродин А.В., Иванов М.Я., Крайко А.Н., Прокопов Г.П. Численное решение многомерных задач газовой динамики. М.: Наука, 1976. 400 с.
37. Афонина Н.Е., Васильевский С.А., Громов В.Г., Колесников А.Ф., Першин И.С., Сахаров В.И., Якушин М.И. Течение и теплообмен в недорасширенных струях воздуха, истекающих из звукового сопла плазмотрона // Изв. РАН. МЖГ. 2002. № 5. С. 156–168.
38. Сахаров В.И. Численное моделирование термически и химически неравновесных течений и теплообмена в недорасширенных струях индукционного плазмотрона // Изв. РАН. МЖГ. 2007. № 6. С. 157–168.
39. Васильевский С.А., Колесников А.Ф. Численное моделирование течений равновесной индукционной плазмы в цилиндрическом канале плазмотрона // Изв. РАН. МЖГ. 2000. № 5. С. 164–173.
40. Ибрагимова Л.Б., Смехов Г.Д., Шаталов О.П. Константы скорости диссоциации двухатомных молекул в термически равновесных условиях // Изв. РАН. МЖГ. 1999. № 1. С. 181–186.
41. Лосев С.А., Макаров В.Н., Погосбекян М.Ю. Модель физико-химической кинетики за фронтом очень сильной ударной волны в воздухе // Изв. РАН. МЖГ. 1995. № 2. С. 169–182.

42. *Park C.* Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions, Earth Entries // *J. Thermophys and Heat Transfer*. 1993. V. 7. № 3. P. 385–398.
43. *Losev S.A., Makarov V.N., Pogosbekyan M. Ju., Shatalov O.P., Nikol'sky V.S.* Thermochemical nonequilibrium kinetic models in strong shock waves on air // *AIAA Paper*. 1990. № 1994. 13 p.
44. *Гуршфельдер Дж., Кертуисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
45. *Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.* The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill, N.Y.: 1977. 688 p.
46. *Afonina N.E., Gromov V.G.* Thermochemical nonequilibrium computations for a MARS express probe // *Proc. 3rd Europ. Symp. Aerothermodynam. Space Vehicles, ESTEC, Noordwijk, The Netherland*. 1998. P. 179–186.
47. *Гордеев О.А., Калинин А.П., Комов А.Л., Люстерник В.Е., Самуйлов Е.В., Соколова И.А., Фокин Л.Р.* Потенциалы взаимодействия, упругие сечения, интегралы столкновений компонентов воздуха для температур до 20000 К. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // *ТФЦ*. 1985. № 5 (55). 100 с.
48. *Holleck H.* Legierungsverhalten von  $HfB_2$  mit Uran- und übergangsmetalldiboriden // *J. Nucl. Mater*. 1967. № 21. P. 14–20.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(67\)90724-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90724-6)
49. *Burdick C.L., Owen E.A.* The atomic structure of carborundum determined by X-rays // *J. Am. Chem. Soc*. 1918. № 40. P. 1749–1759.  
<https://doi.org/10.1021/ja02245a001>
50. *Aigner K., Lengauer W., Rafaja D., Eitmayer P.* Lattice parameters and thermal expansion of  $Ti(C_xN_{1-x})$ ,  $Zr(C_xN_{1-x})$ ,  $Hf(C_xN_{1-x})$  and  $TiN_{1-x}$  from 298 to 1473 K as investigated by high-temperature X-ray diffraction // *J. Alloys Compd*. 1994. № 215. P. 121–126.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90828-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90828-1)
51. *Lengauer W., Binder S., Aigner K., Eitmayer P., Guillou A., Debuigne J., Groboth G.* Solid state properties of group IVb carbonitrides // *J. Alloys Compd*. 1995. № 217. P. 137–147.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01315-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01315-9)
52. *Whittle K.R., Lumpkin G.R., Ashbrook S.E.* Neutron diffraction and MAS NMR of Cesium Tungstate defect pyrochlores // *J. Solid State Chem*. 2006. № 179. P. 512–521.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.011>