

С.В. Резник, М.О. Забежайлов, С.А. Анучин,
М.О. Сотников, К.В. Афонин

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ ПОГЛОЩАЮЩЕЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА УСТАНОВКАХ РАДИАЦИОННОГО НАГРЕВА

Экспериментально исследован ряд термостойких поглощающих покрытий для применения их в установках одностороннего радиационного нагрева при исследовании теплофизических характеристик керамических материалов на воздухе.

E-mail: max-zab@mail.ru

Ключевые слова: термостойкие покрытия, коэффициент поглощения, радиационный нагрев, теплофизические характеристики, перспективные материалы.

При тепловых испытаниях керамических материалов и элементов конструкций на установках радиационного нагрева [1—6] на их поверхность часто наносят покрытия, поглощающие тепловое излучение.

Покрытие может выполнять несколько функций. Оно способно увеличивать поглощательную способность и выравнивать распределение температуры по поверхности, когда на нее действует несколько локальных источников теплового излучения. В ряде случаев роль такого выравнивающего покрытия и одновременно защитного экрана играет стенка из металла, графита или углерод-керамического композита. Обычно эта стенка — часть экрана, предохраняющего образец материала от размывания высокоскоростным потоком горячего газа или предотвращающего прямое проникновение теплового излучения через границу образца из частично прозрачного материала. Однако подобная стенка неизбежно уменьшает тепловой поток, поступающий в образец, а следовательно, и уровень температуры и темп нагрева.

Степень снижения тепловой нагрузки зависит от толщины стенки h и теплофизических свойств ее материала, в первую очередь от теплопроводности λ_T . Очевидно, что чем меньше термическое сопротивление защитной стенки h/λ_T , тем выше тепловая нагрузка на экспериментальный образец исследуемого материала. В связи с этим предпочтение может быть отдано тонким высокотеплопроводным покрытиям, наносимым непосредственно на поверхность экспериментального образца.

Ранее предпринимались попытки нанесения покрытий на поверхность образцов керамических материалов типа ТЗМК с пористостью около 95 %. Применяли различные технологии: шликерную, ионно-плазменную и др. К сожалению, проникновение инородного вещества в пограничные слои высокопористого материала ведет к изменению не только оптических свойств поверхности, но и теплофизических свойств материала. Особенно сильно такое влияние проявляется для образцов малой толщины (1...2 мм). Следовательно, нанесение покрытия на поверхность экспериментальных образцов может быть перспективным в случае плотных материалов и материалов умеренной пористости, когда толщина образцов не так критична.

Есть примеры реализации такого подхода, однако они не вполне отвечают новым требованиям. Например, поглощающее покрытие из оксида хрома (Cr_2O_3) использовалось при исследованиях теплофизических и теплопрочностных свойств керамических материалов на установке с нагревательным блоком, состоящим из галогенных ламп накаливания [5]. Одна из актуальных задач, стоящих перед экспериментаторами, — увеличение темпов нагрева образцов. Решение этой задачи путем повышения мощности, т. е. числа ламп, а следовательно, изменения конструкции нагревателя, весьма дорого. Наименее затратным представляется поиск термостойкого покрытия с большим, чем у оксида хрома, коэффициентом черноты.

В установке для определения температуропроводности методом лазерной вспышки на поверхности исследуемых образцов наносят графитовое покрытие с коэффициентом черноты, близким к единице [2]. Однако основной недостаток графита — относительно невысокая термостойкость на воздухе (600 °С). По этой причине исследования при более высокой температуре проводят в вакууме. Такой подход не позволяет корректно проводить исследования пористых материалов, поскольку для них значения температуропроводности, измеренные на воздухе и в вакууме, существенно различаются.

Цель работы — определение состава и характеристик поглощающего покрытия, удовлетворяющего требованиям применения в установках радиационного нагрева при теплофизических исследованиях перспективных материалов на воздухе в широком диапазоне температур и темпов нагрева.

Методы исследований. Определяли термостойкость покрытий при нагреве материалов до 1100 °С в высокотемпературной печи СНОЛ 12/16. Материалы для покрытий в виде порошков разводили водой и наносили на поверхность керамических образцов материала НИАСИТ, затем высушивали при комнатной температуре и после высыхания помещали в печь. Термостойкость оценивали качественно по степени выгорания покрытий после нагрева в печи.

Измерения спектров коэффициента пропускания проводили в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне на ИК-спектрофотометре ИКС-29, а в ближнем ИК-диапазоне — на спектрофотометре СФ-256 БИК. Покрытия наносили на образцы из ИК-прозрачного материала — фторида кальция. Для исследования спектров в области высокого поглощения навески исследуемых материалов массой 2,0, 1,0 и 0,5 мг запрессовывались в ИК-прозрачный материал из бромида калия.

Термический анализ исследуемых материалов выполняли на установке NETZSCH STA 449 F1 в диапазоне температур 20...1100 °С. Кинетические параметры химических реакций рассчитывали по методу нелинейной регрессии с применением программного обеспечения NETZSCH Thermokinetics. С помощью этого программного обеспечения также прогнозировалось поведение материала при разных тепловых режимах.

Работоспособность покрытий для метода лазерной вспышки тестировалась в установке NETZSCH LFA 457 в диапазоне температур 20...1100 °С. Покрытия наносили на образцы кварцевого стекла с известными значениями теплопроводности в исследуемом диапазоне температур.

Эффективность работы покрытий при радиационном нагреве тестировалась на установке одностороннего радиационного нагрева, входящей в состав автоматизированного комплекса по определению теплофизических свойств материалов (АКО ТФСМ). Односторонний нагрев экспериментальных образцов материалов осуществлялся галогенными лампами накаливания при постоянной мощности, при этом регистрировались зависимости температуры от времени на поверхности экспериментального образца. Термопары типа хромель-алюмель заделывались на поверхности образцов в пазы глубиной 0,2 мм с помощью термоцемента. Покрытия на образцы кварцевого стекла и кварцевой керамики наносили равномерным слоем толщиной около 0,1 мм.

Основные результаты работы. Изучение специальной литературы показало, что помимо уже используемых С и Cr_2O_3 можно выделить еще ряд материалов и составов, перспективных для применения в качестве поглощающих покрытий: Si, SiC, Si_3N_4 , B_4C , TiC, MoO_3 , кремнийорганическая эмаль. Большинство этих материалов имеют в составе углерод или кремний, которые обладают высокими коэффициентами черноты (табл. 1). Анализу также подвергались другие материалы, имеющие темный цвет (NbC , TaN, $\text{Ti}(\text{OH})_2$). Данные о термостойкости и свойствах этих материалов найти не удалось, однако темный цвет свидетельствует о высоком коэффициенте поглощения в видимом диапазоне и, возможно, в ближнем ИК-диапазоне (см. табл. 1).

Свойства исследованных материалов и составов

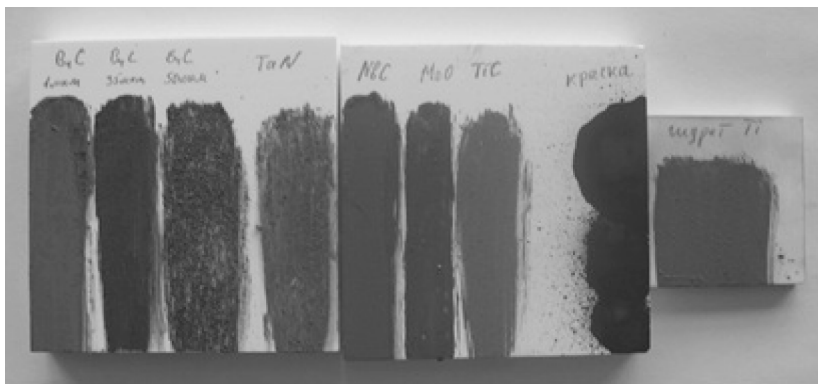
Материал	Термостойкость, °С	Коэффициент черноты	Цвет
C	600	0,96	Черный
Cr ₂ O ₃	> 2000	0,85	Темно-зеленый
Si	700...1300	0,9	Темно-серый
SiC	> 2000	0,83...0,96	Серый
Si ₃ N ₄	1600	0,7...0,9	»
B ₄ C	600	—	Черный
TiC	1100	0,83...0,92	Темно-серый
MoO ₃	700	0,6...0,9	Темно-серо-зеленый
Кремнийорганическая эмаль	600	0,93	Черный
NbC	200...800	—	Серо-коричневый
TaN	—	—	Голубовато-серый или черный
Ti(OH) ₂	—	—	Серо-фиолетовый

Метод лазерной вспышки предусматривает достаточно длительную выдержку образцов с покрытиями при температуре ≈ 1000 °С. Поэтому наиболее перспективными для применения в установке для реализации этого метода представлялись прежде всего термостойкие материалы, такие как Cr₂O₃, Si, SiC, Si₃N₄, TiC.

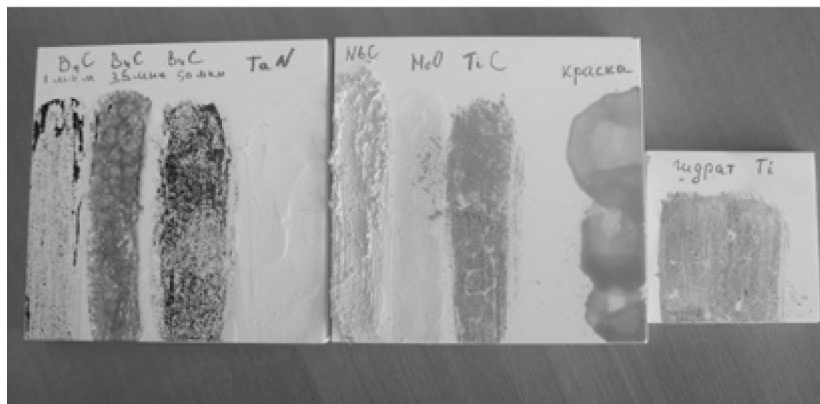
В методах, использующих радиационный нагрев, как правило, осуществляется быстрое (в течение нескольких минут) повышение температуры до 1200...1500 °С. Вполне вероятно, что за такое короткое время материалы, обладающие средней термостойкостью, не успеют деградировать. Поэтому для применения при радиационном нагреве помимо уже перечисленных рассматривались также и менее термостойкие покрытия, обладающие высоким коэффициентом черноты (MoO₃, кремнийорганическая эмаль).

Для исследования были выбраны следующие материалы: Si, SiC, Si₃N₄, B₄C, TiC, MoO₃, NbC, TaN, Ti(OH)₂, кремнийорганическая эмаль. Исследования их свойств проводилось в сравнении с материалами, используемыми до настоящего времени, — C и Cr₂O₃.

Исследование материалов в высокотемпературной печи. На первом этапе исследовалась термостойкость материалов в высокотемпературной печи в атмосфере воздуха. Керамические образцы с нанесенными на них покрытиями из исследуемых материалов нагревали в печи до температуры 1100 °С (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Образцы кварцевой керамики с покрытиями на основе V_4C , TaN, NbC, MoO_3 , TiC, кремнийорганической эмали, $Ti(OH)_2$ до (а) и после (б) термического воздействия

Покровтия на основе V_4C , TaN, NbC, MoO_3 , TiC, кремнийорганической эмали, $Ti(OH)_2$ не выдержали испытаний в высокотемпературной печи, все они практически выгорели в процессе нагрева. Материал V_4C был применен в виде порошков с различной тониной помола: 1, 35 и 50 мкм. В последнем случае он оказался наиболее термостойким.

Покровтия из материалов Si, SiC, Si_3N_4 не изменили первоначального цвета после высокотемпературного воздействия и были выбраны для тестирования в установках лазерной вспышки одностороннего радиационного нагрева.

Исследование материалов в установке лазерной вспышки. В установке лазерной вспышки LFA 427 для определения температуропроводности материалов исследовали покровтия на основе Si, Si_3N_4 , SiC в сравнении с графитовым покровтием. Также изучали покровтие на основе Cr_2O_3 , которое использовалось в установках односторонне-

го нагрева. Покрытия наносили на образец кварцевого стекла с известными значениями температуропроводности. Измерения проводили в воздушной атмосфере, за исключением образцов с графитовым покрытием (в вакууме). Кварцевое стекло является беспористым материалом, поэтому значения температуропроводности, полученные на воздухе и в вакууме, совпадают.

Покрытия на основе Si_3N_4 , SiC , Cr_2O_3 оказались частично прозрачными для излучения лазера на длине волны 1,06 мкм, который используется в установке лазерной вспышки, и были исключены из дальнейших исследований на установке. Покрытие из кремния, которое исследовали в диапазоне температур 20...1100 °С, оказалось непрозрачным для излучения лазера. Значение температуропроводности образцов кварцевого стекла с покрытием из кремния совпадает (в пределах методической погрешности $\approx 5\%$) с результатами, полученными для образца с графитовым покрытием (рис. 2).

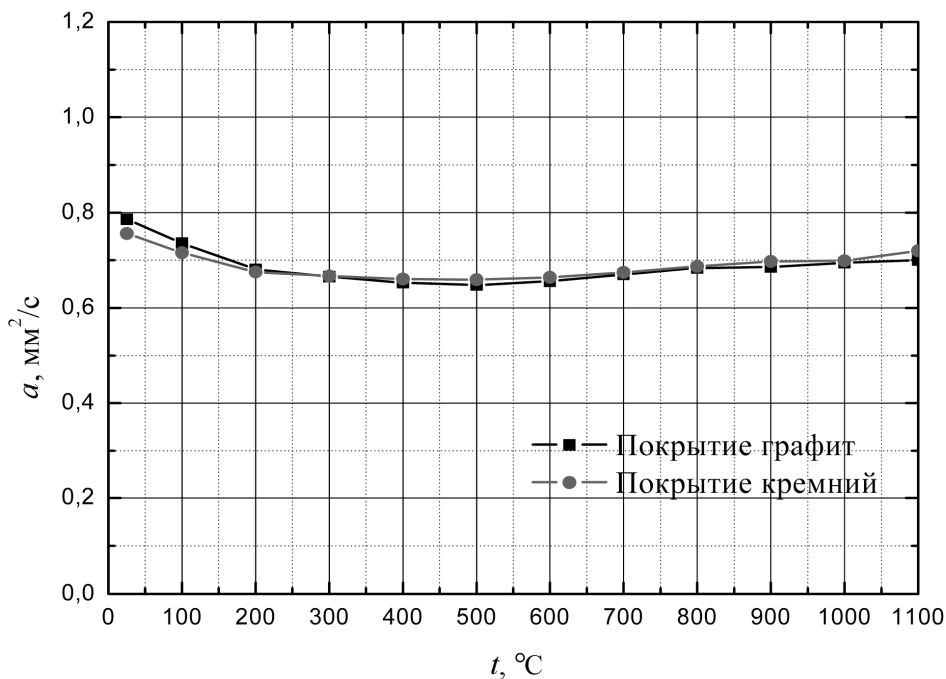


Рис. 2. Температурные зависимости температуропроводности для образцов кварцевого стекла с покрытием из графита и кремния

В результате исследования выявлено, что кремниевое покрытие пригодно для использования в качестве поглощающего в установке лазерной вспышки при температуре 20...1100 °С в атмосфере воздуха.

Исследование материалов в установке одностороннего радиационного нагрева. В установке АКО ТФСМ исследовали покрытия на

основе Si, Si₃N₄, SiC и кремнийорганической эмали в сравнении с Cr₂O₃. Все покрытия наносили на образец кварцевого стекла, которое является практически прозрачным для излучения ламп установки. В качестве эталонного покрытия был взят графит со степенью черноты, близкой к единице. Измерительную термопару устанавливали на тыльной поверхности образца.

Покрытия на основе углерода и кремнийорганической эмали показали практически одинаковую эффективность нагрева и термостойкость (рис. 3). До $t = 600$ °C они оказались наиболее эффективными, а при более высокой температуре эффективность нагрева снизилась в связи с началом реакции окисления углерода и термодеструкции эмали.

Покрытия на основе Cr₂O₃, Si, Si₃N₄, SiC в исследованном диапазоне температур имели более высокую термостойкость. Покрытие на основе Cr₂O₃, которое в настоящее время используется в упомянутой установке, показали наименьшую эффективность.

Из всех исследованных покрытий, способных работать выше 600 °C, наиболее эффективным оказалось покрытие на основе Si. Промежуточное положение между Si и Cr₂O₃ заняли покрытия на основе Si₃N₄ и SiC (см. рис. 3).

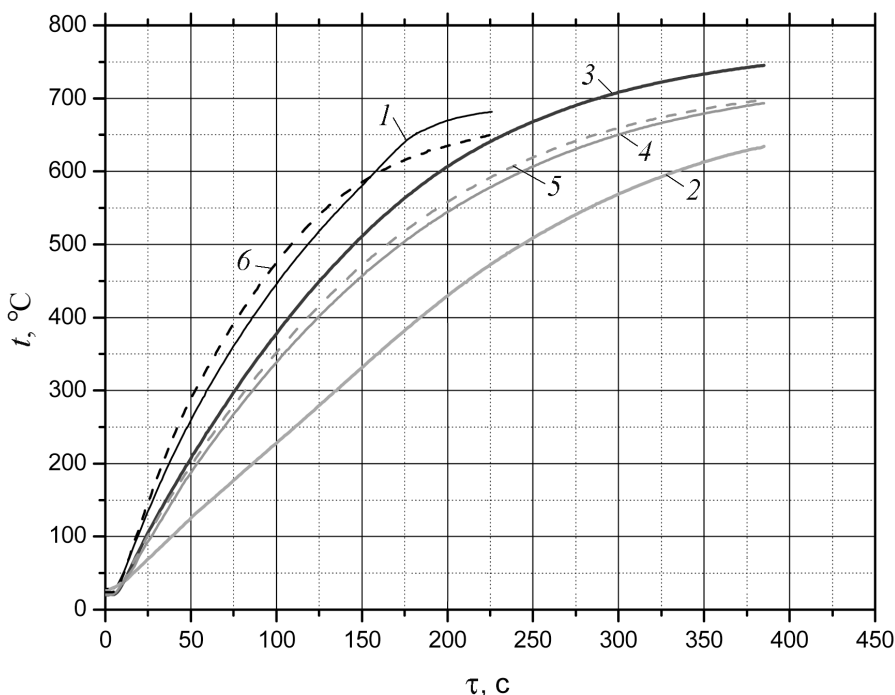


Рис. 3. Термограммы при одностороннем радиационном нагреве образца кварцевого стекла с покрытиями на основе C (1), Cr₂O₃ (2), Si (3), Si₃N₄ (4), SiC (5) и кремнийорганической эмали (6)

Были проведены исследования максимальных темпов нагрева покрытий Cr_2O_3 и Si в установке АКО ТФСМ при максимальной мощности ламп, равной 9 кВт. Эксперимент проводили на образце кварцевой керамики, одна половина которого была покрыта Cr_2O_3 , а другая — Si .

Измерительные термопары были заделаны на фронтальной поверхности образца под каждым покрытием. При максимальной мощности ламп установки для покрытия Si были достигнуты более высокие темпы нагрева, чем для покрытия Cr_2O_3 (рис. 4 и табл. 2).

Таким образом, использование покрытия на основе Si в установке АКО ТФСМ позволяет в 1,5—2,0 раза повысить темп нагрева.

Исследование оптических характеристик материалов. Для изучения спектрального диапазона, в котором покрытие на основе Si будет работать наиболее эффективно, были исследованы спектральные зависимости коэффициентов пропускания этого покрытия в сравнении с Cr_2O_3 .

Известно, что Si является абсолютно непрозрачным материалом для излучения с длиной волны $\lambda \leq 1$ мкм. Коэффициенты пропускания были измерены в области частичной прозрачности материала — 1,0...8,5 мкм. Исследованный спектральный диапазон соответствует максимумам теплового излучения абсолютно черного тела при температуре 60...2500 °С.

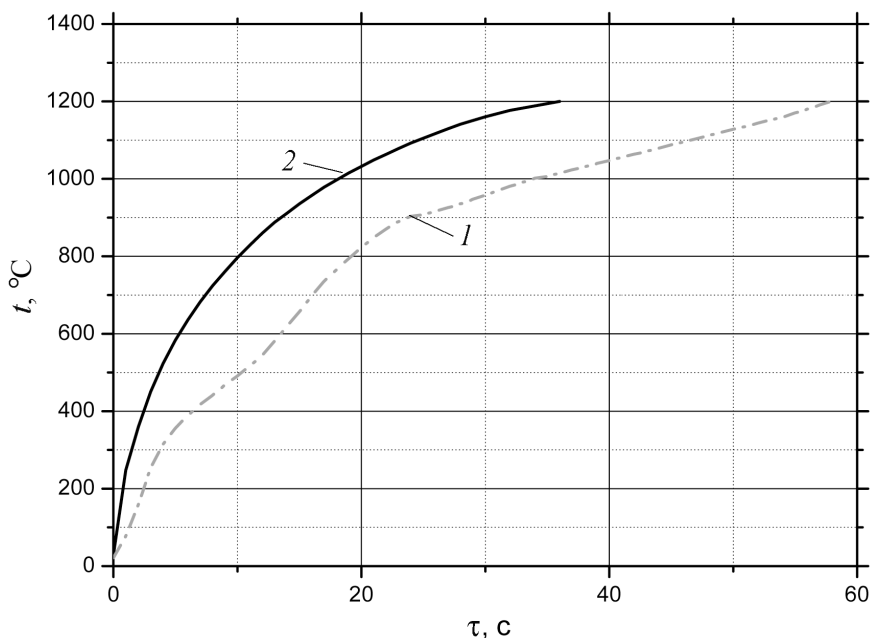


Рис. 4. Изменение температуры фронтальной поверхности образца кварцевой керамики с покрытиями на основе Cr_2O_3 (1) и Si (2) при одностороннем радиационном нагреве

**Темп нагрева образцов в установке АКО ТФСМ
при использовании различных покрытий**

Температура, °С	Темп нагрева, °С/с	
	Cr ₂ O ₃	Si
До 900	39	64
До 1000	28	56
До 1100	23	45
До 1200	20	35

Как в ближнем, так и в среднем ИК-диапазонах спектра оба покрытия не имеют явных полос поглощения (рис. 5). Для обоих покрытий наблюдается монотонное увеличение пропускания с ростом длины волны. Видно, что коэффициент пропускания Cr₂O₃ выше, чем Si, во всем исследованном спектральном диапазоне. Кремний в видимом и ближнем ИК-диапазонах имеет полосу собственного поглощения, что делает его абсолютно непрозрачным в данной области спектра. В отличие от Si, оксид хрома частично прозрачен в указанных диапазонах, поскольку для Cr₂O₃ край собственного поглощения сдвинут в ультрафиолетовый диапазон (0,36 мкм). Поглощательная способность покрытия на основе Si выше, чем покрытия на основе Cr₂O₃, в спектральном диапазоне 0,4...8,5 мкм. В этот диапазон попадают максимумы излучения галогенных ламп накаливания, используемых в установках радиационного нагрева. Например, в установке АКО ТФСМ применяются лампы с цветовой температурой 3200 К, максимум излучения которых находится вблизи 0,9 мкм, что попадает в область абсолютной непрозрачности покрытия на основе Si. Таким образом, полученные результаты позволяют объяснить высокую эффективность радиационного нагрева при использовании покрытия на основе Si.

Термический анализ материалов. Необходимо отметить, что верхний температурный предел работы кремниевого покрытия достигает ≈1400 °С, поскольку при этой температуре начинается плавление материала [3, 7]. К возможным недостаткам покрытия из кремния можно отнести тот факт, что оно окисляется на воздухе при температуре 700...1300 °С в течение 6...8 ч. Кремний реагирует с кислородом с образованием диоксида кремния SiO₂, который, как известно, является прозрачным материалом [3].

В результате могут уменьшаться поглощательная способность и эффективность нагрева. Для оценки влияния реакции окисления кремния на эффективность использования этого покрытия в установке

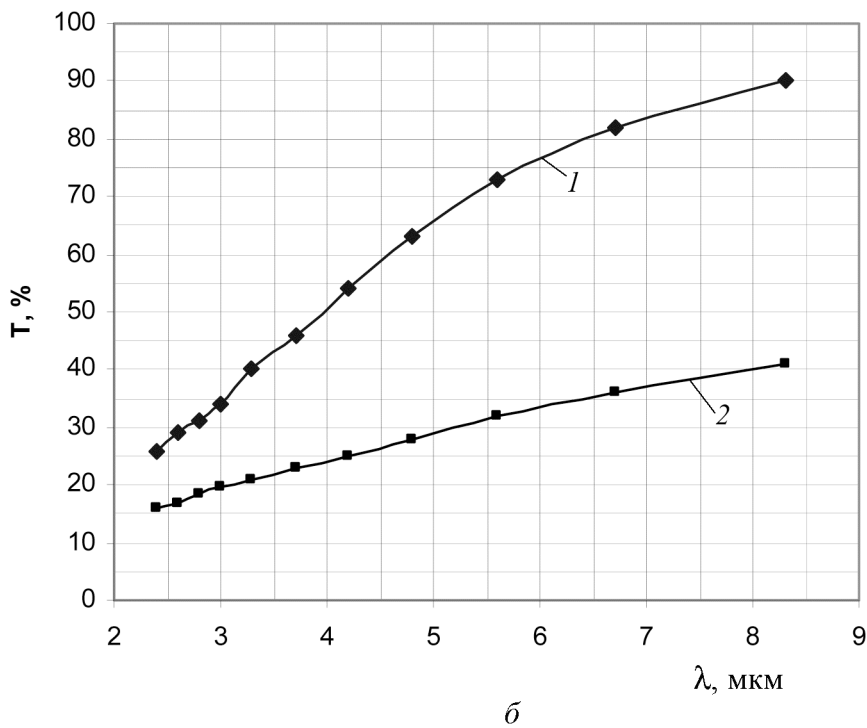
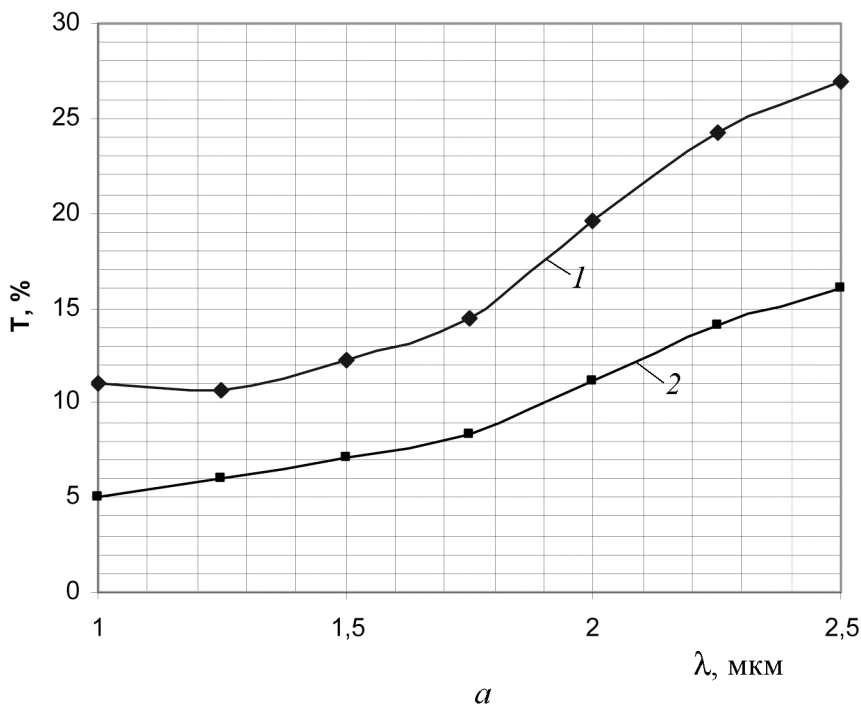


Рис. 5. Спектры коэффициентов пропускания материалов покрытий на основе Cr_2O_3 (1) и Si (2) в ближнем (а) и среднем (б) ИК-диапазонах спектра

лазерной вспышки был проведен синхронный термический анализ порошка кремния. Исследования проводили на установке NETZSCH STA 449 F1; нагрев осуществлялся по режиму, характерному для использования этого покрытия в методе лазерной вспышки. Порошок нагревался до 1100 °С с темпом 10 °С/мин, затем следовала изотермическая выдержка в течение 1 ч при температуре 1100 °С. Окисление порошка, которое начиналось при температуре ≈600 °С, сопровождалось выделением энергии и набором массы. После реализации этого режима остаточная масса порошка составила 107,13 %. Это означает, что за время проведения эксперимента в установке лазерной вспышки только 7% Si прореагирует с кислородом. При достаточной толщине покрытия это не окажет заметного влияния на поглощательную способность покрытия.

Для возможности моделирования процесса окисления до более высоких температур и различных режимов нагрева, на основе данных термоанализа методом нелинейной регрессии была выполнена оценка кинетических параметров реакции окисления кремния. По полученным параметрам реакции было смоделировано поведение кремниевого покрытия при режиме нагрева, соответствующем использованию покрытия в установках одностороннего радиационного нагрева при определении теплофизических свойств материалов. Моделировался нагрев с темпом 5 °С/с до температуры 1400 °С. В результате расчетов установлено, что в конце реализации режима количество кремния, вступившего в реакцию, не превышает 1 %. Таким образом, при высоких темпах нагрева, которые характерны для этих установок, реакция окисления кремния не оказывает существенного влияния на эффективность работы покрытия.

Выводы. Установлено, что покрытие на основе Si пригодно для использования в качестве поглощающего в установке лазерной вспышки и позволяет расширить температурный диапазон значений температуропроводности в атмосфере воздуха выше 600 °С за счет более высокой термостойкости в сравнении покрытием на основе углерода. В установке радиационного нагрева при температуре до 1200 °С покрытие на основе Si позволяет в 1,5—2,0 раза увеличить темп нагрева благодаря более высокой поглощающей способности в сравнении с покрытием на основе Cr₂O₃.

Авторы выражают благодарность своим коллегам кандидатам физ.-мат. наук С.П. Бородай и М.Н. Кордо за участие в подготовке экспериментов и анализе их результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Взгляд в будущее: В 3 т. – Т. 3. Экспериментальные исследования / Ю.В. Полежаев, С.В. Резник, А.Н. Баранов и др.; Под ред. Ю.В. Полежаева и С.В. Резника. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – 264 с.
2. Reznik S.V., Prosuntsov P.V., Fischer W.P. et al. Investigation of effective thermal conductivity of heat-protection porous materials on the basis of solving a two-dimensional inverse heat conduction problem // Abstracts of the Reports and Communications of 5-th Int. Forum on Heat and Mass Transfer (May 24–28, 2004, Minsk, Belarus). – 2004. – Vol. 7. – Paper 7–36. – 6 p.
3. Экспериментальное исследование теплопереноса в пористых полупрозрачных теплозащитных материалах / Л.Я. Падерин, П.В. Просунцов, С.В. Резник, В.П. Фишер // ИФЖ. – 2005. – Т. 78. – № 1. – С. 1–7.
4. Полежаев Ю.В., Фролов Г.А. Тепловое разрушение материалов. – Киев: Академперіодика, 2006. – 354 с.
5. К учету методической погрешности измерения температуры контактными датчиками при теплофизических исследованиях / С.В. Резник, С.А. Анучин, П.В. Просунцов, А.В. Шуляковский // Новые огнеупоры. – 2009. – № 3. – С. 29–33.
6. Thermal diffusivity of semitransparent materials determined by the laser-flash method applying a new analytical model / H. Mehling, G. Hautzinger, O. Nilsson et al. // Int. J. of Thermophysics. – 1998. – Vol. 19. – P. 941–949.
7. Савельев В. Г., Рабухин А. В. Химия кремния и его несиликатных соединений. – М.: Изд-во РХТУ, 1985. – 36 с.

Статья поступила в редакцию 19.09.2012