

УДК 536.24

*Д.Я. Баринов¹, С.Ю. Шорстов¹, М.Г. Размахов¹, А.И. Гуляев¹***ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
СТЕКЛОПЛАСТИКА ПРИ ЕГО ДЕСТРУКЦИИ**

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-91-97

При проектировании перспективных образцов авиационной и ракетно-космической техники, при эксплуатации которых температура на поверхности материала может превышать температуру деструкции, важно иметь представление о значениях теплофизических свойств. В данной статье приведены теплофизические свойства стеклопластика в исходном состоянии и после выжигания связующего в муфельной печи. Установлены температурные зависимости тепловых эффектов, теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности, измерена плотность, а также проведен термогравиметрический анализ. С помощью стереомикроскопа проведено исследование микроструктуры бокового среза образцов и установлена ее эволюция при выжигании связующего.

Ключевые слова: абляция, тепловая защита, стеклопластик, теплофизические характеристики, деструкция, теплопроводность, теплоемкость.

*D.Ya. Barinov¹, S.Yu. Shorstov¹, M.G. Razmahov¹, A.I. Gulyaev¹***EXAMINATION OF THERMOPHYSICAL
CHARACTERISTICS OF A HEAT-PROTECTIVE MATERIAL
BASED ON FIBERGLASS DURING DESTRUCTION**

When designing advanced samples of aviation and rocket and space technology, during the operation of which the temperature on the surface of the material can exceed the temperature of destruction, it is important to have an understanding of the values of thermophysical properties. The work investigates the thermophysical properties of fiberglass in the initial state and after the binder is burned out in a muffle furnace. The temperature dependences of thermal effects, heat capacity, thermal diffusivity and thermal conductivity were determined, density was measured, and thermogravimetric analysis was carried out. Using a stereomicroscope, the microstructure of the lateral cut of the samples was examined and its evolution was determined during the burning of the binder.

Keywords: ablation, thermal protection, fiberglass, thermophysical characteristics, destruction, thermal conductivity, heat capacity.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Теплозащитные материалы на полимерной основе находят широкое применение при защите конструкции летательных аппаратов от высокотемпературного газового потока [1]. Такие условия возникают в элементах головных обтекателей ракет при их выводе на орбиту во время полета в атмосфере, в лобовом щите спускаемых аппаратов при спуске с орбиты и аэродинамическом торможении в атмосфере, а также на элементах корпуса высокоскоростных самолетов [2, 3]. Теплозащитные материалы такого класса являются деструктирующими, при этом значительная теплота поглощается

в ходе физико-химических превращений при взаимодействии с набегающим потоком. В результате полимерная составляющая подвергается коксованию и пиролизу, образуя пористый каркас и большое количество газообразных продуктов реакций [4].

Существует большое количество деструктурирующих теплозащитных материалов различного типа, которые условно можно разделить на квазиизотропные материалы в виде обмазок и материалы на основе тканей, волокон и сотовых конструкций. Отдельно следует остановиться на теплозащитных материалах на основе тканей, которые совмещают в себе простоту изготовления, низкую плотность и высокую механическую прочность. Они состоят из связующего и тугоплавкого наполнителя, при деструкции образующего прочный каркас. Это позволяет значительно снизить скорость деструкции материала, которая определяется скоростью разрушения наиболее теплостойкого компонента.

При проектировании изделий авиационно-космической техники широкое применение находят методы математического моделирования физико-химических процессов, происходящих в материале при производстве и эксплуатации [5–10]. Нередко моделирование проводится до производства материала с целью топологической и массовой оптимизации как самого материала, так и изготавливаемых из него изделий. Такой подход позволяет сократить объем экспериментальных исследований и проработки различных вариантов материала при его разработке, повысить весовую эффективность изделия и его прочностные характеристики. Это в свою очередь приведет к сокращению стоимости и сроков проектирования, изготовления и внедрения конечного изделия в аэрокосмической отрасли.

Математическое моделирование требует наличия ряда исходных данных различного типа: характеристики материала, внешние нагрузки, внешние условия и многие другие [11, 12]. При разработке теплозащитных материалов одними из важнейших параметров являются их теплофизические характеристики. С целью их определения, различными предприятиями и фирмами как в России, так и за рубежом, разработан ряд приборов и экспериментальных установок [13]. Однако следует отметить, что многие из них не позволяют проводить исследования при деструкции теплозащитного материала. Это накладывает определенные ограничения на использование результатов экспериментальных исследований, при этом вносится некоторая неопределенность в набор исходных данных при проведении математического моделирования. Поэтому при проектировании изделий результаты моделирования следует использовать с увеличенными коэффициентами запаса прочности.

Цель работы – исследование теплофизических характеристик теплозащитного материала на основе стеклопластика при его термоокислительной деструкции.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [14].

Материалы и методы

Для проведения исследований выбран двухмерно-армированный материал на основе стеклопластика. В качестве наполнителя выбрана равнопрочная стеклянная ткань с укладкой нитей $0^\circ/90^\circ$, пропитанная эпоксидным связующим. Из указанных материалов автоклавным методом изготовлена пластина из стеклопластика толщиной 3 мм.

Материал исследовали в двух состояниях – в исходном и после выжигания связующего. Выжигание связующего проводили в муфельной печи Nabertherm при нагреве до температуры 800°C на воздухе после разрезки пластины на образцы. Такая температура (наряду со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$) выбрана для обеспечения выжигания связующего, при этом нити ткани не претерпевали плавления. Комплекс исследований

включал изучение теплофизических характеристик материала (плотность, теплоемкость, теплопроводность) и его микроструктуры как в исходном состоянии, так и после выжигания.

С целью определения температур начала и конца деструкции материала, массового содержания связующего в стеклопластике проведен синхронный термический анализ на приборе STA449F1 фирмы Netzsch [15]. Метод заключается в нагреве образца исследуемого материала и одновременном определении потери массы и тепловых эффектов. Анализ проводили при линейном нагреве образца со скоростью 20 °С/мин до температуры 1500 °С в среде воздуха, который продувался через измерительную ячейку со скоростью 70 мл/мин. Использовали тигли из оксида алюминия, при этом в крышке тигля имелось отверстие для выхода газообразных продуктов деструкции. Для обеспечения оптимального контакта образца с дном тигля, а также его защиты, на дне располагался уплотненный порошок оксида алюминия массой 10 мг. При активной деструкции материала тяжелые продукты могут не успевать удаляться из измерительной ячейки через систему выхлопа, что может привести к их оседанию на весовой системе, расположенной в нижней части прибора. В связи с этим для предохранения весов через них дополнительно продувался инертный газ аргон объемом 30 мл/мин.

Измерение теплоемкости материалов осуществляли в два этапа. Сначала методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC204F1 фирмы Netzsch определяли тепловые эффекты от образцов исходного стеклопластика при линейном нагреве со скоростью 5 °С/мин в среде аргона до температуры начала деструкции по методике из ГОСТ Р 56754–2015 [16]. Измерения проводили в алюминиевых тиглях с отверстием в крышке, при этом на их дне располагалась уплотненная прослойка из порошка оксида алюминия. Теплоемкость определяли методом отношений при сравнении со стандартным образцом из сапфира, теплоемкость которого предварительно измеряли в идентичных условиях. Второй этап исследования проводили после выжигания связующего в образцах стеклопластика на приборе DSC404 фирмы Netzsch. Измерения проводили при линейном нагреве (в среде аргона) со скоростью 5 °С/мин до температуры 850 °С, при которой начинается плавление стекляного наполнителя. Для определения теплоемкости методом отношений использовали стандартный образец из корунда.

Импульсным методом измеряли температуропроводность на приборе LFA457 фирмы Netzsch в диапазоне температур от 20 до 800 °С по методике ASTM E1461 [17, 18]. При проведении измерений образец нагревали до заданной температуры, а после установления изотермических условий его нижнюю сторону облучали коротким импульсом лазера (длительностью ~0,3 мс). С помощью бесконтактного датчика, установленного в верхней части прибора, регистрировали зависимость изменения температуры на верхней стороне образца от времени. При математической обработке полученного сигнала определяли температуропроводность материала. Следует отметить, что стеклопластик является оптически прозрачным материалом для импульса лазера, поэтому для обеспечения проведения измерений, а также создания требуемых оптических свойств поверхности образца наносят графитовый слой толщиной 5 мкм путем осаждения аэрозоля. Такой слой также обеспечивает более полное поглощение импульса лазера поверхностью, при этом снижается погрешность измерений.

Плотность материала измеряли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139–69 [19]. В связи с высокой пористостью материала после выжигания связующего установления равновесия не ожидалось.

Теплопроводность определяли расчетным методом по результатам измерений температуропроводности, теплоемкости и плотности. Полученные результаты обрабатывали с использованием зависимости

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot \rho,$$

где a – температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$; c_p – удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Исследование микроструктуры проводили на стереомикроскопе Leica M205A фирмы Leica Geosystems (Швейцария), оборудованном цифровой камерой VEC-335 (разрешение 3 мегапикселя), при увеличении от $\times 18,7$ до $\times 60$.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны результаты проведения синхронного термического анализа образцов исходного стеклопластика и полученного после выжигания материала связующего при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи. Исследовали потерю массы образцов (зависимости 1 и 3 на рис. 1) и происходящие тепловые эффекты (зависимости 2 и 4 на рис. 1). Дополнительно для определения температуры начала деструкции построена зависимость изменения первой производной кривой потери массы исходного материала (зависимость 5 на рис. 1).

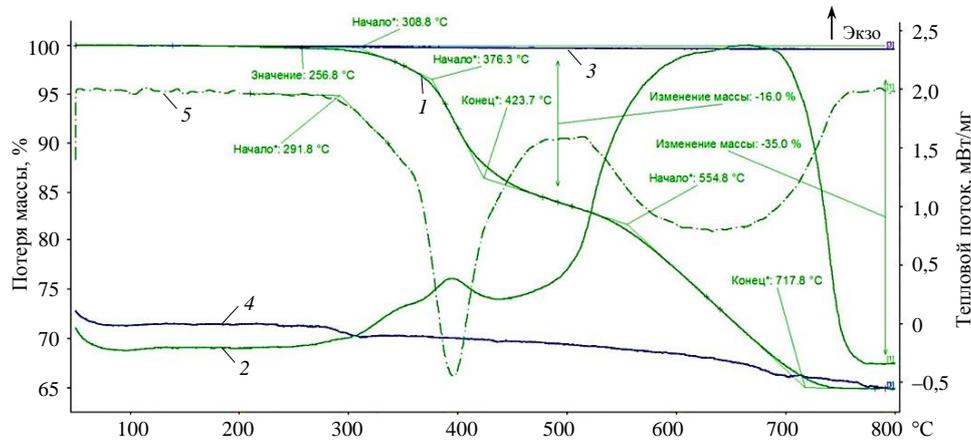


Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа для стеклопластика в исходном состоянии (1, 2, 5) и после отжига (3, 4) с применением термогравиметрии (1, 3), дифференциальной сканирующей калориметрии (2, 4) и первой производной потери массы от времени (5)

Видно, что деструкция материала начинается при температуре $256\text{ }^\circ\text{C}$, при этом активная фаза разложения наблюдается уже при температуре $308\text{ }^\circ\text{C}$ (зависимость 1). Деструкция проходит в две стадии, первая из которых заканчивается при температуре $424\text{ }^\circ\text{C}$, а вторая – при температуре $718\text{ }^\circ\text{C}$. Потери массы материала для первой стадии и суммарная составляют соответственно 16 и 35 %.

Для выжигания связующего подготовлен образец в виде пластины размером $\sim(21 \times 21 \times 2,5)$ мм, масса образца при этом составляла 2,13 г. После нагрева в среде воздуха в муфельной печи до температуры $800\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдалась линейная усадка в плоскости пластины – до $\sim(15 \times 15)$ мм, при этом толщина образца увеличилась до $\sim 4,1$ мм из-за термоокислительной деструкции связующего, газификации и формирования пористого каркаса. Масса пластины после выжигания связующего составила 1,38 г. После отжига проводили синхронный термический анализ образца материала, при этом потери массы не наблюдалось (зависимость 3 на рис. 1). Проводили измерение плотности образцов стеклопластика до и после выжигания связующего, при этом значения плотности составляют $1,91$ и $1,87\text{ г}/\text{см}^3$ соответственно. Можно сделать вывод о том, что сопоставимые по абсолютной величине относительные изменения объема и массы пластины вследствие термоокислительной деструкции материала ведут к схожим значениям плотности.

С помощью стереомикроскопа проводили изучение микроструктуры бокового среза образцов, для чего поверхность бокового среза шлифовали наждачной бумагой. На рис. 2 приведены микрофотографии структуры бокового среза образцов стеклопластика до и после выжигания связующего. Исходная толщина образца составляла 2,54 мм, при этом после выжигания связующего соответствующее значение толщины увеличилось до 4,6 мм. Можно заметить, что после выжигания связующего в материале образовалась пористая структура, в отдельных местах видны расслоения. Плетение стеклянной ткани преимущественно путаное и неоднородное, при этом плоские монослои ткани стали искривленными по толщине. Это объясняет наблюдающуюся линейную усадку материала. Сохранившаяся после выжигания коксовая структура обладает невысокой механической прочностью, что позволяет легко подготовить образцы для последующих исследований.

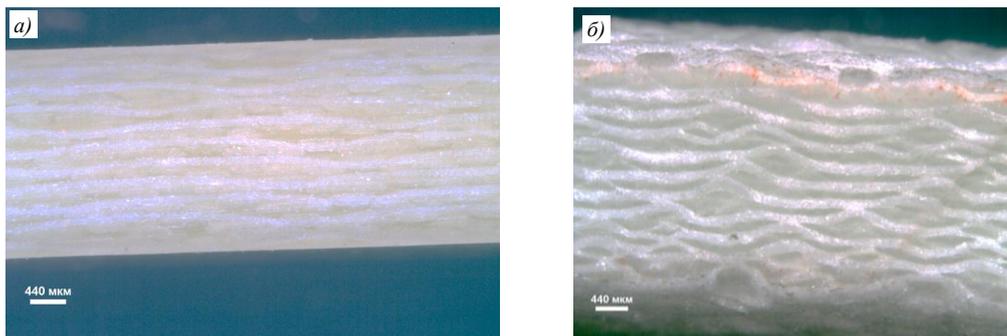


Рис. 2. Микрофотографии бокового среза образца стеклопластика (в одном масштабе) в исходном состоянии (а) и после выжигания связующего (б)

На рис. 3 приведены температурные зависимости теплоемкости (зависимости 1 и 2) и тепловых эффектов (зависимости 3 и 4) образцов стеклопластика до и после выжигания связующего. Можно заметить, что у образца исходного материала при температурах $>150\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается фазовый переход стеклования (зависимость 3). При фазовых переходах невозможно однозначно определить теплоемкость материала. В связи с этим реальную зависимость теплоемкости заменили аппроксимированной путем исключения значений в области перехода стеклования (зависимость 1). У образца материала после выжигания связующего фазовых переходов не наблюдалось, что дало возможность определить теплоемкость (зависимости 2 и 4).

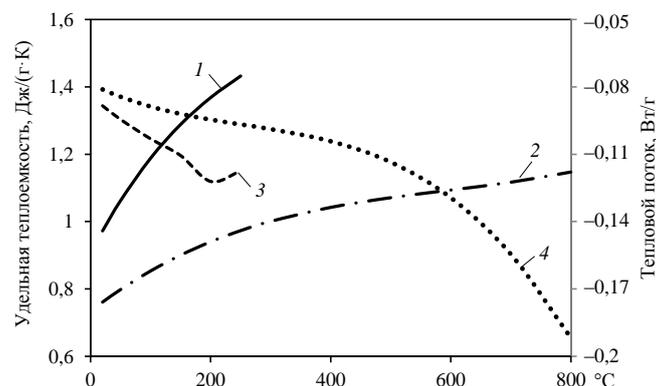


Рис. 3. Результаты измерений теплоемкости (1, 2) и тепловых эффектов (3, 4) образцов стеклопластика в исходном состоянии (1, 3) и после выжигания связующего (2, 4)

Результаты измерения температуропроводности и теплопроводности материала в исходном состоянии и после выжигания связующего приведены на рис. 4. Можно

заметить, что зависимости температуропроводности имеют противоположный угол наклона графиков до начала фазового перехода стеклования (зависимости 3 и 4), зависимости теплопроводности при этом имеют монотонно возрастающий характер до температуры 150 °С (зависимости 1 и 2). При температурах выше начала фазового перехода стеклования (>(150–200) °С) температуропроводность и теплопроводность значительно снижаются, что связано с началом перестроения молекулярной структуры. После выжигания связующего в материале образуется большое количество пор, что вызывает интенсификацию радиационного теплопереноса при температурах >500 °С, при этом зависимость теплопроводности отожженного образца носит монотонно возрастающий характер с положительной кривизной (зависимость 2).

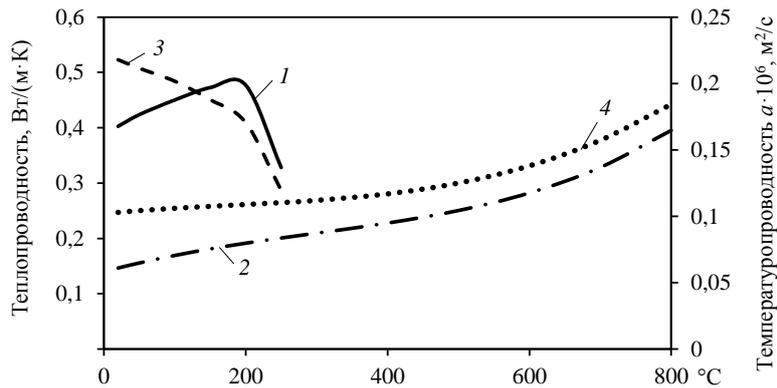


Рис. 4. Результаты измерений теплопроводности (1, 2) и температуропроводности (3, 4) материала в исходном состоянии (1, 3) и после выжигания связующего (2, 4)

Серийно выпускаемое оборудование для исследований тепло- и температуропроводности не позволяет проводить измерения материалов при температурах от начала до окончания их деструкции. Это накладывает некоторые ограничения и не позволяет получить единую зависимость теплопроводности материала во всем температурном диапазоне. Однако анализ зависимостей на рис. 4 и их экстраполяция при температуре от 200 до 400 °С позволяют получить характерную S-образную зависимость, при этом результаты согласуются с данными из работы [20].

Заключения

Изучены основные теплофизические свойства стеклопластика в исходном состоянии и после выжигания связующего. Измерены теплоемкость и тепловые эффекты, плотность, тепло- и температуропроводность, а также проведен термогравиметрический анализ. Выжигание связующего проводили в муфельной печи, при этом установлено, что потеря массы образцов составляет 35 %.

Схожие абсолютные значения относительных изменений объема и массы приводят к тому, что плотность материала при деструкции почти не изменяется и составляет 1,91 и 1,87 г/см³ в исходном состоянии и после выжигания связующего соответственно.

При температуре >150 °С наблюдается фазовый переход стеклования, что видно на температурных зависимостях тепловых эффектов, тепло- и температуропроводности. Следует отметить, что теплофизические свойства при фазовых переходах не могут быть определены однозначно, поэтому зависимость теплоемкости экстраполирована на основании результатов, полученных до и после фазового перехода.

Установлено, что зависимости тепло- и температуропроводности имеют характерный S-образный вид. При температурах >500 °С зависимости имеют монотонно возрастающий характер с положительной кривизной, что вызвано радиационным теплопереносом в пористом каркасе, образовавшемся при выжигании связующего.

Библиографический список

1. Полежаев Ю.В., Фролов Г.А. Тепловое разрушение материалов. Киев: Изд-во ИПМ НАНУ, 2005. 288 с.
2. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
3. Горский В.В. Теоретические основы расчета абляционной тепловой защиты. М.: Научный мир, 2015. 687 с.
4. Елисеев О.А., Наумов И.С., Смирнов Д.Н., Брык Я.А. Резины, герметики и огне-теплозащитные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-437-451.
5. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 56–78.
6. Барботько С.Л., Вольный О.С., Шуркова Е.Н. Построение феноменологической модели, описывающей изменение характеристики горючести (продолжительности остаточного горения) в зависимости от толщины полимерного материала // Труды ВИАМ. 2018. № 10 (70). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-107-116.
7. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Построение математической модели и расчет температур образцов при испытаниях на огнестойкость // Труды ВИАМ. 2017. № 7 (55). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-12-12.
8. Баринов Д.Я., Просунцов П.В. Моделирование теплопереноса в слое разлагающегося материала теплозащитного покрытия спускаемого аппарата // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2016. № 6. С. 22–32.
9. Гончаров В.А., Раскутин А.Е. Компьютерное моделирование процесса инфузии при изготовлении композитного арочного элемента // Труды ВИАМ. 2015. № 7. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-11-11.
10. Баринов Д.Я., Оспенникова О.Г., Мараховский П.С., Зуев А.В. Изучение динамики прогрева деструктирующего материала методом математического моделирования температурных полей // Труды ВИАМ. 2019. № 8 (80). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-109-118.
11. Резник С.В., Просунцов П.В., Михайловский К.В. Прогнозирование теплофизических и термомеханических характеристик пористых углерод-керамических композиционных материалов тепловой защиты аэрокосмических летательных аппаратов // Инженерно-физический журнал. 2015. Т. 88. № 3. С. 577–583.
12. Исаев К.Б. Теплофизические характеристики материалов в широких диапазонах температур и скоростей нагрева. Киев: Куприянова, 2008. 240 с.
13. Испытательное оборудование фирмы Netzsch. URL: www.netzsch-thermal-analysis.com/ru (дата обращения: 19.04.2021).
14. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
15. ГОСТ 29127–91. Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре. М.: Изд-во стандартов, 2004. 5 с.
16. ГОСТ Р 56754–2015. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 4. Определение удельной теплоемкости. М.: Стандартиформ, 2016. 14 с.
17. ASTM E 1461–01. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. 2001. P. 1–13.
18. ГОСТ Р 57943–2017. Пластмассы. Определение теплопроводности и температуропроводности. Часть 4. Метод лазерной вспышки. М.: Стандартиформ, 2017. 12 с.
19. ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). М.: Изд-во стандартов, 1981. 17 с.
20. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. 392 с.