

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГЕТЕРОФАЗНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НЕПРЕРЫВНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗОЙ

С.А. Койтов, В.Н. Мельников

RESEARCH OF THE THERMAL CAPACITY, HEAT CONDUCTIVITY OF HETEROPHASE COMPOSITE HEAT-SHIELDING MATERIALS WITH THE CONTINUOUS POLYMERIC PHASE

S.A. Koytov, V.N. Melnikov

Приводятся результаты теоретических расчетов и экспериментального определения теплопроводности, теплоемкости наполненных реактопластов, использующихся в качестве теплозащиты. Предложен наиболее эффективный состав композита.

Ключевые слова: теплозащитный материал, испытания материалов, полимеры.

In work results of theoretical calculations and experimental definition of heat conductivity, a thermal capacity filled polymers, used as a heat-shielding are resulted. The most effective structure of a composite is offered.

Keywords: heat-shielding material, material testing, polymers.

Для защиты металлических корпусов изделий от аэродинамического нагрева применяются теплозащитные покрытия (ТЗП) комбинированного действия: поглощающие тепло, излучающие тепло и обеспечивающие снижение температуры набегающего аэродинамического потока за счет вдува в него газообразных продуктов термической деструкции материала покрытия. Одним из высокоэффективных видов такого покрытия является композит ТЗМКТ-8, представляющий собой реактопласт на основе эпоксидного связующего ЭДТ-10 (смола КДА, отвердитель триэтанолламинтитанат (ТЭАТ)) и упрочняющего наполнителя из кремнеземной ткани объемного переплетения [1]. В связи с уменьшением финансирования бюджета НИОКР было решено снизить затраты на производство путем перехода с изготовления ТЗП методом пропитки под давлением на более экономичную технологию вакуумного формования.

Полученный методом вакуумного формования материал ТЗМКТ-8В-ТЭАТ состоит из тех же компонентов, что и композит ТЗМКТ-8, но отличается от него контрольными характеристиками, такими как плотность, пористость, содержание связующего. Известно, что свойства наполненных полимеров определяются свойствами полимерной матрицы и наполнителя, их соотношением, характером распределения наполнителя в матрице, природой взаимодействия на границе раздела полимер-наполнитель [2].

С целью увеличения сроков хранения сборочных единиц с ТЗП была разработана новая система теплозащиты с применением композиционного материала ТЗМКТ-8В-МФД, состоящего из стеклоткани и полимерной матрицы на основе смолы КДА и ароматического аминного отвердителя метафенилендиамина (МФД).

Изучение и сравнение термических свойств наполненных полимеров ТЗМКТ-8В-ТЭАТ, ТЗМКТ-8В-МФД, полученных вакуумным формованием, с ранее используемым реактопластом ТЗМКТ-8, изготовленным методом пропитки под давлением, позволили определить диапазон использования этих теплозащитных композиционных материалов.

Измерение тепловой активности материалов при температуре 20 °С проводили на образцах материалов ТЗМКТ-8В-ТЭАТ, ТЗМКТ-8В-МФД размерами $(60 \times 60 \times 5,1) \pm 0,4$ мм. Измерения

проводились на приборе ИТА-4. Образцы изготовлены из плит материалов ТЗМКТ-8В-МФД, ТЗМКТ-8В-ТЭАТ размерами $(500 \times 350 \times 5,1) \pm 0,4$ мм методом вакуумного формования.

Тепловая активность – характеристика материала, зависящая от его плотности, удельной теплоемкости и теплопроводности.

$$\text{Тепловая активность материала ТЗМКТ-8В-МФД составила } A_{\text{сред}} = \frac{893,3}{851,3 \div 936,8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{с}^{0,5}}{\text{м}^2 \text{К}},$$

$$\text{материала ТЗМКТ-8В-ТЭАТ} - A_{\text{сред}} = 1114 \frac{\text{Вт} \cdot \text{с}^{0,5}}{\text{м}^2 \text{К}}.$$

Теплопроводность материала ТЗМКТ-8В-ТЭАТ, рассчитанная по формуле (1), составила $\lambda = 0,64 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$ [3].

$$\lambda = \frac{A^2}{c \cdot \gamma}, \quad (1)$$

где c – теплоемкость, $0,84$ кДж/кг·К; A – тепловая активность, $1114 \frac{\text{Вт} \cdot \text{с}^{0,5}}{\text{м}^2 \text{К}}$; γ – удельная плотность, $1,6$ г/см³.

Определим тепловую активность материала ТЗМКТ-8, зная, что $c = 0,84$ кДж/кг·К; $\gamma = 1,65$ г/см³;

$$\lambda = 0,407 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}:$$

$$A = \sqrt{\lambda \cdot \gamma \cdot c} = 751,06 \frac{\text{Вт} \cdot \text{с}^{0,5}}{\text{м}^2 \text{К}}.$$

Из результатов определения тепловой активности следует, что разработанный композиционный материал ТЗМКТ-8В-МФД с полимерной матрицей в нестехиометрическом соотношении компонентов удовлетворяет данному критерию, так как находится в диапазоне между величинами тепловой активности материалов ТЗМКТ-8В-ТЭАТ и ТЗМКТ-8, подтвердивших свою работоспособность в натуральных испытаниях изделий.

Для экспериментального определения теплопроводности (λ) материала ТЗМКТ-8В-МФД был выбран прямой стационарный метод измерения на образцах цилиндрической симметрии. Установка для измерения теплофизических характеристик материалов представляет собой цилиндрическую печь, в которой температура испытаний регулируется фоновым нагревателем. Блок-схема установки приведена на рис. 1.

При известной удельной мощности центрального нагревателя, приходящейся на единицу его длины, и разности температур между термопарами, установленными вдоль радиуса центрального диска, можно рассчитать теплопроводность образцов по следующему соотношению (2):

$$\lambda = \frac{q_l}{2\pi(t_2 - t_1)} \cdot \ln \frac{R_2}{R_1}, \quad (2)$$

где λ – теплопроводность образцов, $\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$; $q_l = (I \cdot U)/l$ – удельный линейный поток тепла, $\frac{\text{Вт}}{\text{м}}$ (I – ток, проходящий через центральный нагреватель, А; U – напряжение на центральном нагревателе, В; l – длина нагревателя, м); R_1, R_2 – расстояния от центра образца до первой и второй термопар соответственно, м; t_1, t_2 – температуры, измеренные в точках расположения термопар, °С.

Для измерения температуры использовались хромель-алюмелевые термопары. Измерение мощности центрального нагревателя – ток и напряжение проводились универсальными цифровыми вольтметрами. Расстояния от центра образца до места расположения термопар измерялись на микроскопе-микронметре с погрешностью $0,005$ мм.

Полученные экспериментальные значения теплопроводности композиционных образцов ТЗМКТ-8В-МФД в зависимости от температуры нагрева приведены на графике (рис. 2). На графике для сравнения также приводятся результаты определения теплопроводности материала ТЗМКТ-8.

Контроль и испытания

Анализ сравнения теплопроводности наполненных реактопластов указывает на более эффективную теплозащитную функцию полимерного материала ТЗМКТ-8В-МФД при температурах свыше 200 °С. При температуре 270 °С теплопроводность материала ТЗМКТ-8В-МФД на 29 % ниже материала ТЗМКТ-8, что означает меньший перенос энергии от более нагретых участков тела к менее нагретым. В итоге при использовании ТЗП ТЗМКТ-8В-МФД ожидается меньший нагрев защищаемых корпусов при одинаковых тепловых потоках. На основе экспериментальных измерений теплопроводности стеклопластика ТЗМКТ-8В-МФД получена математическая функция зависимости теплопроводности от температуры $y = -5E - 06x^2 + 0,001x + 0,5093$, величина аппроксимации $R^2 = 0,45$. Математическая функция теплопроводности композита ТЗМКТ-8 $y = 0,3869e^{0,0015x}$, $R^2 = 0,9669$.

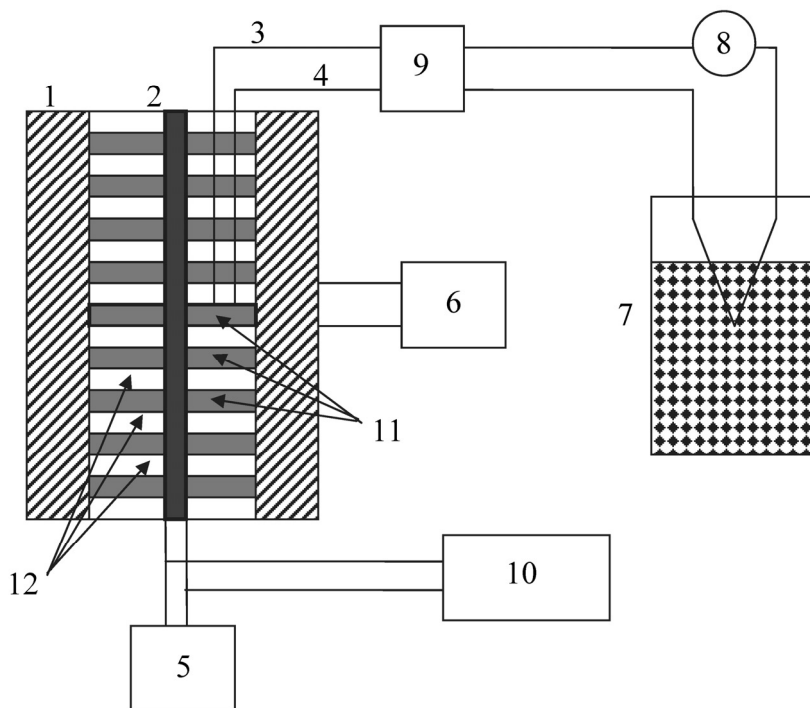


Рис. 1. Блок схема установки для измерения теплофизических характеристик материалов: 1 – фоновый нагреватель; 2 – градиентный, центральный нагреватель; 3, 4 – термопары; 5 – стабилизированный источник питания радиального нагревателя; 6 – стабилизированный источник питания фонового нагревателя; 7 – сосуд Дьюара; 8 – цифровой вольтметр, измеряющий термоэдс; 9 – коммутатор; 10 – цифровой вольтметр для измерения тока и напряжения на центральном нагревателе; 11 – образцы; 12 – асбестовые прокладки

Выгорание связующих компонентов – начало деструкции образцов ТЗМКТ-8В-МФД – наблюдалось при температуре выше 200 °С. На рис. 3 изображены образцы ТЗМКТ-8В-МФД после испытаний при температуре 317 °С. Термодеструкция связующей матрицы на поверхности композита сопровождалась большим количеством летучих продуктов.

Расчет теплоемкости материала ТЗМКТ-8В-МФД при температуре 20 °С осуществлялся по формуле (1), где $c = 1,03 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$; $\lambda = 0,52 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$; $\gamma = 1,48 \text{ г/см}^3$; $A = 893,3 \frac{\text{Вт}\cdot\text{с}^{0,5}}{\text{м}^2\text{К}}$.

В таблице приведены результаты определения теплофизических характеристик исследуемых материалов при температуре 20 °С.

Анализ данных, приведенных в таблице, позволяет выявить ключевые преимущества разработанного теплозащитного материала ТЗМКТ-8В-МФД над его аналогами, заключающиеся:

- в снижении массы ТЗП за счет уменьшения удельной плотности материала на 10 % относительно композита ТЗМКТ-8, без потери основных теплозащитных параметров;
- в увеличении теплоемкости, которая на 22 % превосходит теплоемкость материала ТЗМКТ-8 при температуре 20 °С;

– в том, что с началом термодеструкции при температурах выше 200 °С материал ТЗМКТ-8В-МФД проявляет увеличение теплозащитных свойств за счет уменьшения теплопроводности на 29 % относительно материала ТЗМКТ-8.

Композиционный материал ТЗМКТ-8В-МФД, полученный методом вакуумного формования, превосходит по всем исследованным в работе величинам материал ТЗМКТ-8В-ТЭАТ, изготовленный по этой же технологии.

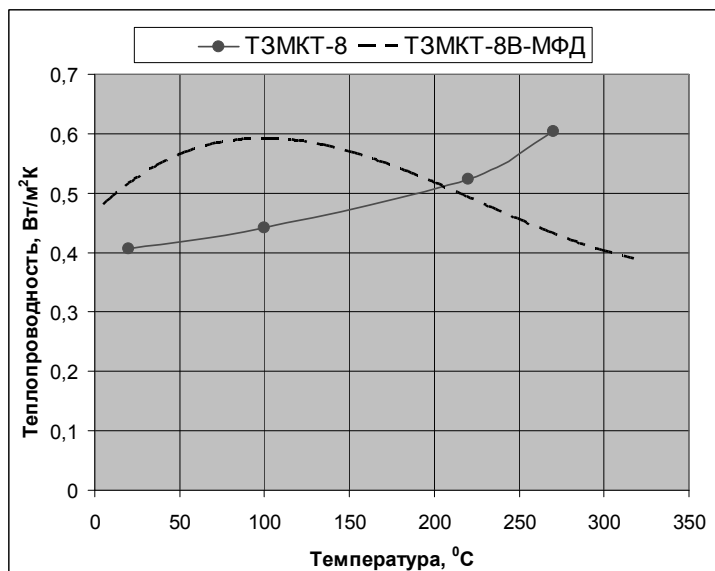


Рис. 2. Сравнение теплопроводности материалов ТЗМКТ-8В-МФД, ТЗМКТ-8

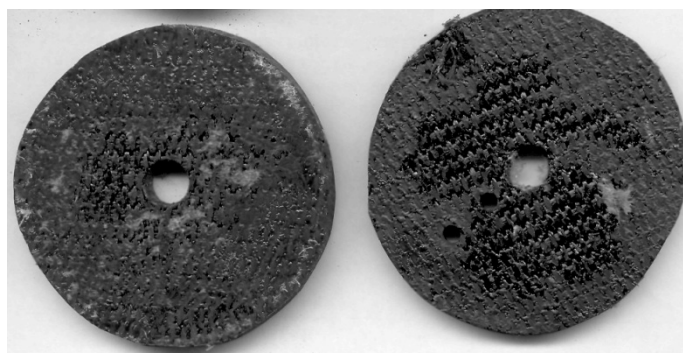


Рис. 3. Структура поверхности образцов материала ТЗМКТ-8В-МФД после определения теплопроводности при температуре 317 °С

Теплофизические характеристики материалов при температуре 20 °С

Наименование материала	$A, \frac{\text{Вт} \cdot \text{с}^{0,5}}{\text{м}^2 \text{К}}$	$\lambda, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	$c, \text{кДж/кг} \cdot \text{К}$	$\gamma, \text{г/см}^3$	$B, \%$	Содержание связующего, %
ТЗМКТ-8В-МФД	893,3	0,52	1,03	1,48	5,5	41,8
ТЗМКТ-8В-ТЭАТ	1114	0,64	0,84	1,6	3	42
ТЗМКТ-8	751,06	0,407	0,84	1,65	3,1	36,5

Использование композита ТЗМКТ-8В-МФД в качестве теплозащитного покрытия является более предпочтительным по сравнению с материалом ТЗМКТ-8, изготовленным методом пропитки под давлением, вследствие более эффективной функциональной работоспособности при температурах свыше 200 °С.

Результаты анализа теплофизических параметров позволяют заключить, что композиция из стеклоткани МКТ-5,1 и полимерной матрицы, состоящей из эпоксидной модифицированной

Контроль и испытания

смолы КДА и ароматического отвердителя метафенилендиамина (МФД), является наиболее термостойкой из реактопластов, рассмотренных в данной работе.

Литература

1. Теплопроводные клеи на основе модифицированных эпоксидных смол / С.Н. Гладких, Л.И. Кузнецова, Л.И. Наумова, А.И. Вялов // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2009. – № 3. – С. 8–13.
2. *Теплотехника: учеб. для вузов* / В.Н. Луканин, М.Г. Шатров, Г.М. Камфер и др.; под ред. В.Н. Луканина. – М.: Высш. шк., 1999. – 671 с.

Поступила в редакцию 7 февраля 2012 г.

Койтов Станислав Анатольевич. Кандидат технических наук, начальник ОАО «ОКБ „Новатор“», Екатеринбург. Область научных интересов – химия и технология неметаллических материалов. Тел.: (343) 264-83-21; e-mail: koytov@rambler.ru

Stanislav A. Koytov. Candidate of engineering science, head of design office, Experimental machine-design bureau “Novator”, Yekaterinburg. The area of scientific interests – chemistry and technology non-metallic materials. Tel.: (343) 264-83-21; e-mail: koytov@rambler.ru

Мельников Владимир Николаевич. Доктор технических наук, академик Академии технических наук РФ, заместитель начальника отдела ОАО «ОКБ „Новатор“», г. Екатеринбург. Область научных интересов – тепловая защита изделий от аэродинамического нагрева и продуктов сгорания твердых топлив, применение неметаллических материалов в изделиях специального назначения. Тел.: (343) 264-64-09; e-mail: main@okb-novator.ru

Vladimir N. Melnikov. Doctor of science (engineering), academic of the RF Academy of engineering sciences, deputy head of department, Experimental machine-design bureau “Novator”, Yekaterinburg. The area of scientific interests – thermal protection of surfaces against aerodynamic heating and affect of solid fuel exhausts; use of non-metallic materials for airborne objects. Tel.: (343) 264-64-09; e-mail: main@okb-novator.ru