

14. Леонтьев Е.А., Лукьянович В.М., Неймарк И.Е., Пионковская М.А. Исследование структуры гелей двуокиси титана независимыми методами // Изв. АН СССР. – 1958. – № 9. – С. 1037–1044.
15. Шейнкман А.И., Касперович В.М., Клещев Г.В. Исследование строения гидролизной двуокиси титана методом электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа // Неорганические материалы. – 1971. – Т. 7. – № 10. – С. 1794–1797.
16. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 69 с.
17. Дудин В.И., Колотыркин Я.М. Растворение титана в щелочных растворах // Защита металлов. – 1969. – Т. 5. – № 4 – С. 388–393.
18. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970. – 407 с.
19. Еримиров П.И., Индейкин Е.А., Толмачев Н.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. – Л.: Химия, 1987. – 200 с.

УДК 536.212.33

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ ПОСЛЕ ЗАВЕРШЕНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

Г.Я. Мамонтов

Томский государственный архитектурно-строительный университет  
E-mail: fire@fire.tsu.tomsk.ru

*Представлены результаты экспериментальных исследований пористой структуры четырех типов стеклопластиков после взаимодействия с высокотемпературными газовыми потоками. Получены зависимости величины открытой пористости от времени теплового воздействия. Определены значения начальной (исходной) пористости стеклопластиков. Рассчитаны значения эффективных радиусов микро- и макропор при различных временах высокотемпературного нагрева стеклопластиков. Сформулирована физическая модель формирования вторичной пористости в стеклопластиках в процессе термического разложения.*

### Введение

Модели высокотемпературного теплопереноса в таких распространенных теплозащитных материалах как стеклопластики разработаны достаточно давно [1, 2] и не только широко применяются на практике, но и находят применение в качестве базовых моделей для исследования процессов, протекающих в структурно неоднородных средах с интенсивными физико-химическими превращениями при высоких температурах [3, 4]. Реализация моделей [1, 2] возможна при наличии достоверной информации о теплофизических, термокинетических и структурных характеристиках стеклопластиков в условиях прогрева до высоких (500...1500 К) температур. Но если теплофизические и термокинетические характеристики стеклопластиков для многих материалов установлены с достаточно высокой надежностью, то по структурным характеристикам информация практически отсутствует.

Целью данной работы является экспериментальное исследование характеристик пористой структуры типичных стеклопластиков после одностороннего интенсивного прогрева высокотемпературным газовым потоком. В исходном состоянии полимерные композиционные материалы (ПКМ) имеют значительную общую (включая открытую и закрытую) пористость, достигающую 5%. Это обусловлено как свойствами используемых материалов, так и техно-

логией изготовления полимерных композитов [5, 6]. В ПКМ различают пористость трех видов: полимерной матрицы, армирующего материала и межфазную [6]. Пористость смолы, например, обусловлена наличием воды, примесей и других растворителей, продуктов отверждения, а также технологией термообработки [7–9]. Структура армирующего наполнителя обладает развитой микропористостью. Внутриволокнистые поры имеют поперечный размер  $35...70 \cdot 10^{-6}$  м. Межфазная пористость возникает за счет дефектов на границе раздела "полимерная матрица-наполнитель" [7–9]. С увеличением содержания стекловолокна плотность упаковки уменьшается, а удельная внутренняя поверхность и объем пор возрастает [8, 9].

Однако определяющую роль в процессах теплопереноса пористых тел играет не общая пористость, а открытые транспортные поры, обеспечивающие фазовую проницаемость материала [1, 2].

Формирование системы транспортных пор в ПКМ обусловлено, в основном, условиями взаимодействия материала с высокотемпературным газовым потоком [2].

### Методика экспериментальных исследований

Для проведения экспериментальных исследований с образцами стеклопластика в форме пластин использовалась экспериментальная установка

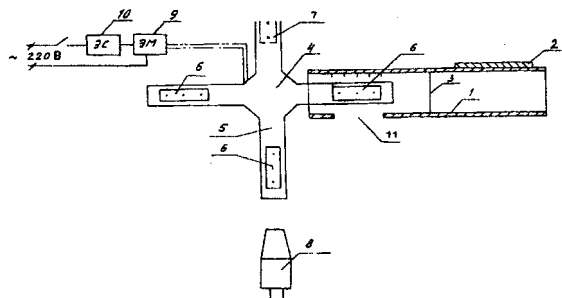


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки

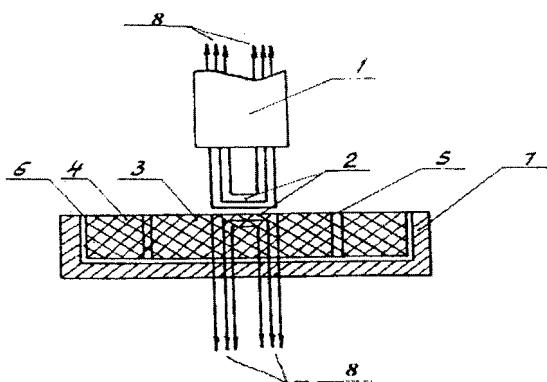


Рис. 2. Принципиальная схема образца для экспериментов: 1) зонд для измерения температуры газового потока; 2) термопара; 3) образец для последующего измерения пористости; 4) пластина стеклопластика; 5) слой клея; 6) прокладка из асбоцемента; 7) металлический держатель; 8) выводы термопар на осциллограф

(рис. 1), основными элементами которой являлись газогенератор и вращающаяся платформа с тремя образцами стеклопластика.

Эксперименты проводились в воздушной среде при атмосферном давлении и температуре окружающей среды 293 К.

Поток высокотемпературных газов, создаваемый газогенератором, протекал параллельно нагреваемой поверхности образца. В результате осуществлялся нагрев стеклопластика до температур, существенно превышающих температуру начала разложения связующего. По мере продвижения фронта начала деструкции вглубь композита формировался слой прококсованного материала, толщина которого определялась с учетом продолжительности высокотемпературного нагрева. После формирования слоя кокса с достаточной для проведения экспериментов на порометрической установке толщиной, нагрев образца прекращался. Для охлаждения образца поток воздуха с заданной температурой, величина которой контролировалась термопарой и поддерживалась специальным нагревателем – 2, подавался по трубопроводу – 1 из нержавеющей стали диаметром  $6,3 \cdot 10^{-2}$  м. В среднем сечении трубы устанавливалась сетка – 3 для ламинаризации потока воздуха. Вращающееся устройство – 4, на котором закреплялись

три металлических держателя – 5 с образцами – 6 в трех из них и с датчиком теплового потока – 7 в четвертом, использовалось для ввода образцов, нагреваемых газогенератором – 8, в полость трубы для охлаждения через боковую прорезь и вывода из трубы после завершения цикла эксперимента. В трубе есть окно для визуального наблюдения за процессом в ходе эксперимента – 11. Вращающееся устройство приводилось в движение электромагнитом – 9, который включался по сигналу с электросекундомера – 10, регламентирующего продолжительность эксперимента. Форма державок из нержавеющей стали позволяла проводить эксперименты с образцами стеклопластика в форме пластин размером  $100 \times 20 \times 10$  мм. Такая форма образцов, выбранная по аналогии с [10], позволяла исключить ряд ограничений, накладываемых на результаты экспериментов с образцами другой формы (например, цилиндра со сферическим затуплением или полусферы). Передняя кромка образцов в виде пластин закрывалась от воздействия высокотемпературной среды конусообразным обтекателем. Задняя кромка и боковые поверхности образца теплоизолировались.

На рис. 2 представлена принципиальная схема образца для экспериментов.

В трех сечениях по длине образца устанавливались хромель-алюмелевые термопары, сваренные в стык и прокатанные до толщины 50 мкм. Для того, чтобы термопара, закрепляемая на поверхности образца, во время эксперимента не отрывалась от стеклопластика, её концы в течение опыта подтягивались специальным прижимным устройством.

Экспериментальная установка позволяет проводить эксперименты с образцами в виде пластин из ПКМ, в которых установлены три измерительных элемента, представляющие собой многослойную пластину. Между слоями материала вводились термопары, измеряющие температуру в данной точке материала в зависимости от времени теплового воздействия. Термопары, датчики теплового потока и образцы устанавливались в трех сечениях по длине пластины на расстоянии 10; 50 и 90 мм от переднего торца пластины. Термопарные измерения проводились для контроля за глубиной продвижения фронта начала термического разложения по образцу во время эксперимента. Для проведения измерений на порометрической установке были необходимы образцы прококсованного стеклопластика толщиной не менее 0,3 мм. Поэтому для уменьшения количества опытов на отработку необходимых глубин термического разложения, проводился один эксперимент на длительное время теплового воздействия с термопарными измерениями. Затем по экспериментальной зависимости глубины разложения от времени выбиралась продолжительность основных экспериментов.

Эксперименты проводились в следующей последовательности. На первом этапе исследовались образцы в виде пластин, в которых устанавливались измерительные элементы. Вращающееся устройство

позволяло проводить эксперимент при постоянных параметрах высокотемпературного газового потока с тремя образцами из ПКМ. В четвертом держателе на вращающемся устройстве закреплялись датчики для определения величины теплового потока [11].

Важным элементом экспериментальной установки являлся узел гашения образцов, который использовался для того чтобы "остановить" процесс термического разложения связующего в определенный момент времени. Образец подвергался в течение заданного времени (от 4 до 10 с) воздействию высокотемпературного газового потока, а затем быстро охлаждался.

После охлаждения образцы извлекались из пластин ПКМ, препарировались на отдельные элементы и высушивались в термошкафу. Эти элементы исследовались на ртутной порометрической установке П-3М [12].

Метод вдавливания ртути позволяет исследовать структуру пористых тел и получать информацию о распределении суммарного объема пор по эквивалентным радиусам [12]. Расчет объема пор исследуемого образца производился на основании данных, полученных при измерении сопротивления цепи в процессе проведения опытов на установке П-3М по следующей формуле

$$V = \frac{K(R_n - R_0)}{m},$$

где  $V$  — объем пор, м<sup>3</sup>;  $K$  — константа dilatометра, кг·м<sup>3</sup>/Ом;  $R_n$  — сопротивление цепи при данном равновесном давлении, Ом;  $R_0$  — сопротивление цепи при начальном давлении, Ом;  $m$  — навеска образца, кг.

Расчет радиуса пор производился по формуле [8]

$$r_{эф} = \frac{2\sigma \cos \theta}{P_n},$$

где  $r_{эф}$  — радиус пор, ангстрем;  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения ртути, Н/м;  $\theta$  — угол смачивания;  $P_n$  — приведенное давление, Па.

Учитывалось, что поры прококсованного слоя в образцах были покрыты пиролитической сажей. Поэтому в расчетах угол смачивания выбирался как у углерода, равный 142°.

#### Результаты экспериментов и обсуждение

Специальные исследования микроструктуры образцов показали, что явления механического уноса материала [10] в указанных условиях проведения экспериментов не наблюдались. Процесс образования пористой структуры образцов сопровождался выдувом газообразных продуктов разложения связующего через поры в пристенную область внешнего газового потока.

Исследования проведены с четырьмя стеклопластиковыми образцами, отличающимися друг от друга по составу (табл. 1). Были выполнены эксперименты по определению начальной (исходной) пористости непро-

Таблица 1. Характеристики исследовавшихся материалов

№	Вид армирующего наполнителя	Связующее	Весовое содержание связующего, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
1	Вязально-прошивной материал ВПР-10М	ИФЭД	28...37	1740
2		ЭХД-У	28...37	1720
3	Стеклоткань ТС 8/3-ВМ-78	ИФЭД	25...31	1850
4		ЭХД-У	25...31	1770

кокованных стеклопластиков по методикам, описанным выше.

На рис. 3 приведены распределения начальной пористости по толщине образцов для двух стеклопластиков с различной исходной структурой (наполнитель и связующее).

Видно, что пористость меняется, хотя и незначительно по толщине образцов. Этот эффект обусловлен, скорее всего, технологией изготовления стеклопластиков [5, 6]. Вблизи свободной поверхности пористость полимерных композитов, изготавливаемых методом намотки, несколько выше, чем вблизи поверхности контакта с оправкой.

При анализе результатов экспериментов удалось определить ещё две важные характеристики материала. Это толщина прококсованного слоя и кажущаяся плотность  $r_k$ .

На рис. 4 представлена зависимость толщины прококсованного слоя  $h$  от величины теплового импульса  $J$  для двух стеклопластиков.

$$J = \int_0^t q_n(t) dt,$$

где  $J$  — тепловой импульс, Дж/м<sup>2</sup>;  $t$  — время, с;  $q_n(t)$  — тепловой поток к поверхности образца, Вт/м<sup>2</sup>.

Характер полученных зависимостей, несмотря на некоторое рассеяние экспериментальных точек, показывает, что величина  $h$  прямо пропорциональна тепловому импульсу в выделенном при проведении экспериментов диапазоне изменения параметров. Полученные результаты в целом удовлетворительно соответствуют общим положениям теории тепловой защиты [1, 2]. Необходимо также отметить, что установленное в экспериментах различие толщин прококсованного слоя двух разных стеклопластиков не превышает 40 % при максимальных в эксперименте тепловых нагрузках. Такой масштаб отклонения значений  $h$  при доверительных интервалах определения этой характеристики  $\pm 15$  %, с одной стороны, нельзя признать значительным, с другой стороны, — нельзя не отметить. Вероятно, отклонения теплофизических и термокинетических характеристик исследовавшихся стеклопластиков, обусловленные разным составом композитов, влияют на интенсивность процессов теплопереноса и деструкции этих материалов.

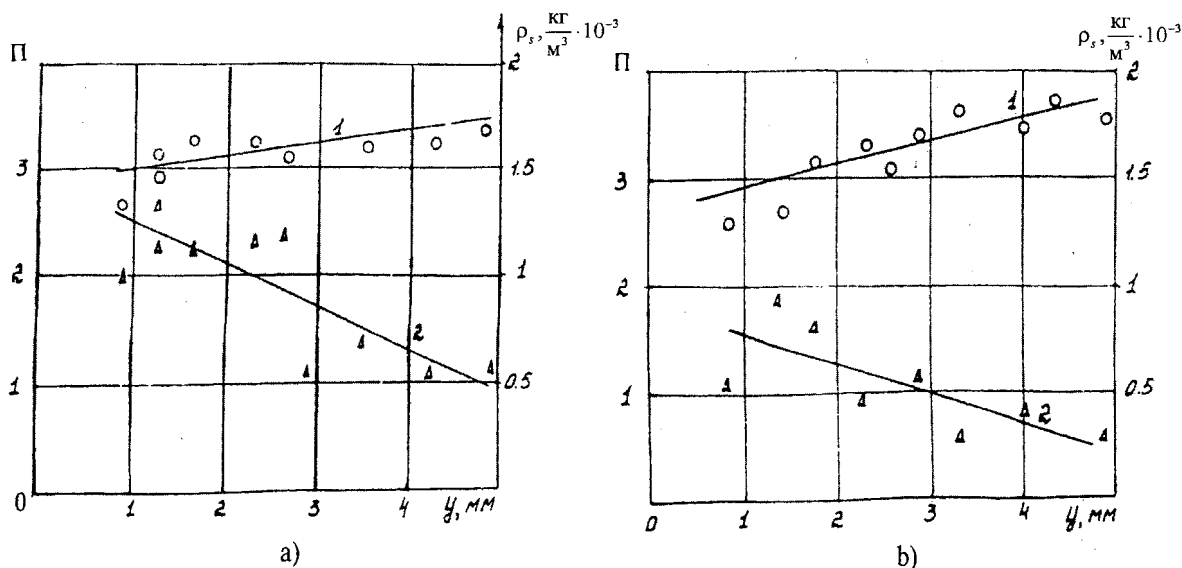


Рис. 3. Распределения плотности  $\rho_s, \text{кг/м}^3$  (1), начальной (исходной) пористости П, % (2) по толщине образца  $y, \text{мм}$ ; (а) – материал 1, (б) – материал 2

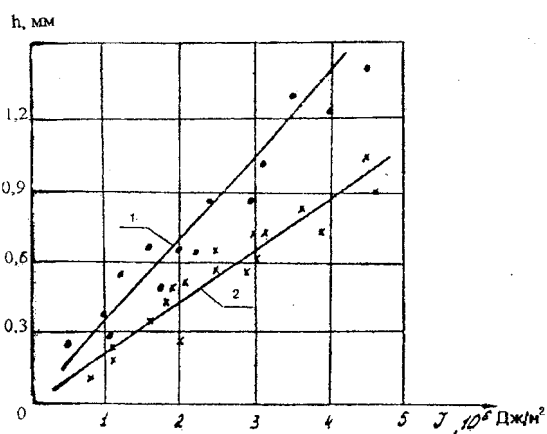


Рис. 4. Зависимость толщины прококсованного ("обугленного") слоя  $h, \text{мм}$  от величины теплового импульса  $J, \text{Дж/м}^2$ : (1) – материал 3, (2) – материал 2

На рис. 5 представлена зависимость вторичной пористости четырех исследовавшихся материалов от времени теплового воздействия.

Для всех исследовавшихся материалов установлена следующая закономерность. До 6...8 с прогрева вторичная пористость возрастает, а затем наблюдается уменьшение её величины. Следует отметить, что результаты по определению вторичной пористости удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по определению коэффициента газопроницаемости [13].

Экспериментальная методика [12] определения вторичной пористости позволяла получить распределение всего объема пор по эффективным радиусам (предполагается, что поры представляют из себя цилиндры). В табл. 2 представлены результаты определения эффективных радиусов микро- и макропор материала 2 в зависимости от времени теплового воздействия.

В настоящее время предполагается, что механизм образования вторичной пористости для ПКМ существенно влияет как на динамику массового уноса газообразных продуктов разложения полимерного связующего, так и на термомеханическое разрушение ПКМ. Достаточно давно была выдвинута гипотеза об осаждении пиролитического углерода на стенках макропор обугливающих теплозащитных материалов [14]. Эта гипотеза в дальнейшем была подтверждена авторами [15] и неоднократно обсуждалась при анализе результатов исследования высокотемпературного теплопереноса в коксующихся теплозащитных материалах (ТЗМ) [16, 17]. Результаты данной работы (рис. 4, 5) подтверждают также возможность реализации процесса осаждения пироуглерода на стенках пор кокса ТЗМ.

Следует отметить, что масштабы обсуждаемого эффекта в целом невелики. Снижение пористости составляет не более 25 % от максимального достигнутого значения для каждого из 4-х исследовавшихся материалов. При пористости 0,15...0,20 реализация эффекта "закупорки" макропор [14–16] представляется маловероятной.

Кроме того, результаты экспериментов показывают, что для ряда композитов максимальное снижение пористости составляет около 18 % (рис. 5). Если учесть, что исходная пористость в стеклопластиковых материалах меняется по толщине в 1,5...2 раза, а отклонения в теплофизических и физико-механических характеристиках типичных полимерных композитов по данным [17] составляют  $\pm 15...20\%$  (рис. 2), можно сделать предположение, что увеличение масштабов выделенного эффекта при переходе на другие материалы или режимы нагрева также является маловероятным.

Следует учесть, что ни в одном из экспериментов не была зарегистрирована не только полностью замкнутая (при завершении процесса термического разложения) пористость, но и даже пористость,

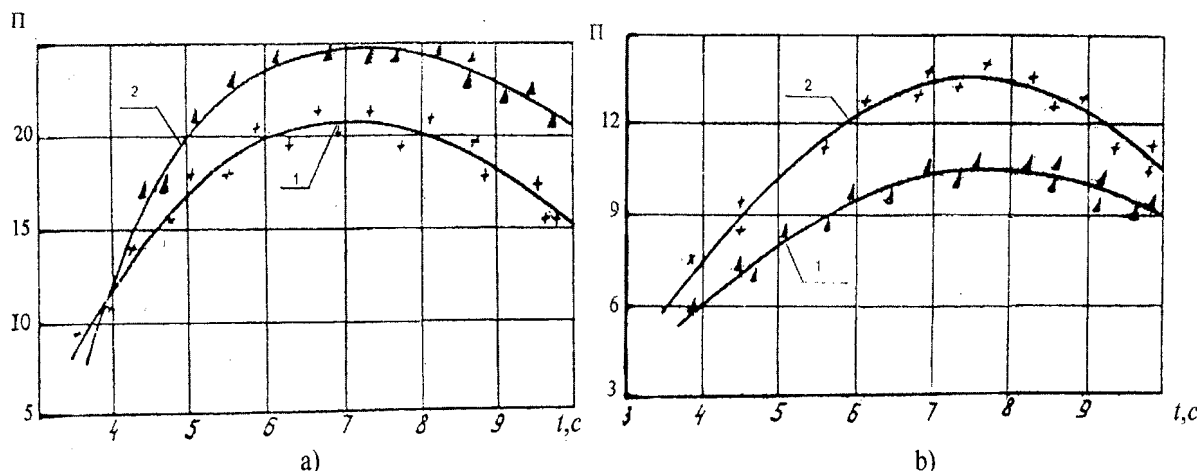


Рис. 5. Зависимость вторичной открытой пористости  $\Pi$ , % от времени  $t$ , с теплового воздействия; (а): кривая 1 – материал 1; кривая 2 – материал 2; (б): кривая 1 – материал 4, кривая 2 – материал 3

Таблица 2. Зависимость эффективных радиусов  $r_{\text{эф}}$  микро- и макропор от времени теплового воздействия

Время прогрева, с	Радиус микропор, Å	Радиус макропор, Å
<5,5	200	6000
<8,0	350	9000
>10	170	7000

близкая к исходной (непрококсированного материала). Следовательно, полученные экспериментальные данные не могут быть использованы для доказательства эффекта "закупорки", рассматривавшегося в качестве реальности процесса для стеклопластиков ещё более 35 лет назад [14].

#### Заключение

Экспериментально исследовано образование открытой вторичной пористости в группе стеклопластиков при воздействии высокотемпературного газового потока. Полученные впервые экспериментальные данные по пористости стеклопластиков после завершения процесса термического разложе-

ния связующего и по эффективным радиусам микро- и макропор дают новую информацию, характеризующую не только свойства самих исследованных материалов. Она служит также дополнительной основой для развития моделей тепломассопереноса в стеклопластиках в условиях высокотемпературного нагрева внешними потоками [1, 2]. Таким образом, следует подчеркнуть, что важным самостоятельным результатом выполненных экспериментальных исследований являются полученные нами данные по эффективным радиусам микропор и макропор. Эти значения, даже с учетом присутствия некоторой погрешности их определения (не более 3%), создают объективные предпосылки для моделирования структуры прококсированных слоёв типичных современных стеклопластиков и расчета с использованием моделей [1, 2] такой важной характеристики "обугленных слоёв", как проницаемости. Полученные методом ртутной порометрии характеристики имеют, в целом, очень небольшие погрешности и являются объективной базой для дальнейшего развития теории тепломассопереноса в стеклопластиках при высоких температурах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. – М., 1976. – 392 с.
- Панкратов Б.М., Полежаев Ю.В., Рудько А.К. Взаимодействие материалов с газовыми потоками. – М., 1976. – 224 с.
- Кузнецов Г.В., Рудзинский В.П. Высокотемпературный тепломассоперенос в слое бетона биологической защиты ядерных реакторов при критических тепловых нагрузках // Теплофизика высоких температур. – 1999. – Т. 37. – № 5. – С. 809–813.
- Кузнецов Г.В., Рудзинский В.П. Теплоперенос во вспучивающихся теплоогнезащитных покрытиях // Прикладная механика и техническая физика. – 1999. – Т. 40. – № 3. – С. 143–149.
- Крысин В.Н., Крысин М.В. Технологические процессы армирования, намотки и склеивания конструкций. – М., 1989. – 240 с.
- Назаров Г.И., Сушкин В.В., Дмитриевская Л.З. Конструкционные пластмассы. – М., 1973. – 192 с.
- Шленский О.Ф. Тепловые свойства стеклопластиков. – М.: Химия, 1973. – 224 с.
- Пластики конструкционного назначения // Под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1974. – 304 с.
- Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения // Под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1980. – 240 с.
- Кузнецов Г.В. Механизм высокотемпературного разрушения стеклопластика в газовых потоках в усло-

- виях высоких давлений // Теплофизика высоких температур. — 1998. — Т. 36. — № 1. — С. 74–78.
11. Дульнев Г.И., Пилипенко И.В. Об измерении нестационарных тепловых потоков с помощью теплометров // Инженерно-физический журнал. — 1975. — Т. 29. — № 5. — С. 814–820.
  12. Плаченов Т.Г. Ртутная порометрическая установка П-3М. — Л., 1961. — 46 с.
  13. Касьянов Г.С. Анализ газопроницаемости пиролизованых армированных стеклопластиков // В сб.: Особенности процессов тепло- и массообмена. — Минск, ИТМО, 1979. — С. 198–202.
  14. Мэтью Р.Д. Механическое растрескивание коксуемых разрушающихся материалов в высокотемпературном потоке // Ракетная техника и космонавтика. — 1963. — Т. 2. — № 9. — С. 133–141.
  15. Макэллестер В., Уолкер Д., Рой Р. Разработка и развитие разрушающихся материалов для сопел ракетных двигателей. Часть I. Разработка аблирующих материалов и исследование их работы // Вопросы ракетной техники. — 1964. — № 2. — С. 49–63.
  16. Лошкарев В.А., Тиванов Г.Г. Исследование некоторых физико-химических процессов в обугленных слоях аблирующих тел теплозащитных покрытий // Физика горения и взрыва. — 1975. — Т. 11. — № 6. — С. 46–50.
  17. Шваб В.А., Лошкарев В.А. Некоторые вопросы исследования абляционного разрушения теплозащитных покрытий на основе высокополимеров // Физика горения и взрыва. — 1973. — Т. 9. — № 6. — С. 800–806.
  18. Назаров Г.И., Сушкин В.В. Теплостойкие пластмассы. Справочник. — М., 1980. — 208 с.

УДК 666.7:66.043.1

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОГРЕССИВНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Г.И. Бердов\*, В.А. Лиенко\*\*

\* Новосибирский архитектурно-строительный университет

\*\* Новосибирский электровакуумный завод

*Проведен термодинамический анализ химических реакций в системе Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Показано предподчитительное образование кордиерита. Установлено интенсифицирующее действие высокочастотного электрического поля (40,68 МГц) на протекание твердофазных реакций. Показано, что введение добавок в пористые керамические материалы с последующим спеканием приводит к значительному улучшению их свойств: повышению прочности, электрического сопротивления, снижению диэлектрических потерь и т.д.*

Керамика относится к числу материалов, применение которых постоянно возрастает, а совершенствование свойств происходит непрерывно. Это осуществляется на основе использования физико-химических закономерностей. Рассмотрим некоторые из них, а также пути совершенствования технологии и улучшения свойств керамических материалов.

### 1. Термодинамический анализ химических реакций, происходящих при получении керамических материалов

Анализ проведен на примере материалов в системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Эта система представляет большой интерес с точки зрения получения технической керамики. В этой системе имеется 4 двойных химических соединения: муллит 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, протоэнстатит MgO·SiO<sub>2</sub>, форстерит 2MgO·SiO<sub>2</sub>, шпинель MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2 тройных соединения: кордиерит 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub> и сапфирин 4MgO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>. Все они, за исключением мало исследованного сапфирина, представляют интерес в качестве кристаллических фаз керамических ма-

териалов. Сырьем для производства таких материалов являются природные компоненты: глина, каолин, тальк и т.д., а также чистые оксиды.

Процессы фазообразования при получении таких материалов экспериментально изучены достаточно подробно. Однако, к сожалению, термодинамический анализ протекающих реакций явно недостаточен, а опубликованные данные подчас противоречивы.

Нами проведен расчет изменения энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) при протекании химических реакций в рассматриваемой системе для интервала температур 298...1600 К [1].

Наибольшее отрицательное значение изменения энергии Гиббса при температуре 298 К соответствует образованию из оксидов форстерита (-63,1 кДж/моль), кордиерита (-52,7 кДж/моль), затем реакция образования протоэнстатита (-36,15 кДж/моль), кордиерита из шпинели и кремнезема (-29,44 кДж/моль) и реакция образования шпинели из оксидов (-21,76 кДж/моль). При высоких температурах этот порядок сохраняется, за ис-