



УДК 661.666.2:620

Нікітін Ю.О.<sup>1</sup>, Черниш І.Г.<sup>1</sup>, Запорожець В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Національний технічний університет України НТУУ "КПІ". Україна, Київ.

<sup>2</sup> Національний авіаційний університет. Україна, Київ

## СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПІНОКОМПОЗИЦІЙ ТЕПЛОЗАХИСНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

### Анотація

Експериментально встановлено підвищення абляційної стійкості моделей теплозахисного призначення виготовлених із полімерних композиційних піноматеріалів (ПКП) системи "РІПОР-ТРГ", яке обумовлено підвищенням міцності і гарним утворенням коксового залишку поверхні. Встановлено, що марка природного графіту, яка використовується для отримання терморозширеного графіту (ТРГ), концентрація компонента ТРГ і умови його отримання оказує суттєвий вплив на структуроутворення ПКП.

### Abstract

The outcomes increase ablatives properties of the heat-shielding models manufactured from the polymer composite foam-materials (PCF) of system

"RIPOR-EG". It was possible after increase of strength and improving by formation of coke of the models surface. The type of natural graphite used for deriving of powders exfoliated of graphite (EG), concentration a component EG and the conditions of its deriving render essential influence to process of formation of a structure PCF.

Одним із напрямків розвитку авіаційно-космічного матеріалознавства є створення нових легковагих матеріалів із підвищеною стійкістю до абляційної деструкції і зносу матеріалу із поверхні обшивки космічного апарату при зіткненні його із щільними шарами атмосфери при старті чи при поверненні космічного апарату на Землю.

Дослідження різних абляційно-стійких матеріалів показали, що механізм абляційного руйну-

вання поверхневого шару включає багато різноманітних фізико-хімічних процесів, які заважають теоретичній інтерпретації експериментальних даних та побудові математичної моделі абляційного явища. Тому експериментальна оцінка процесу абляційного руйнування матеріалу моделей у стендових умовах, які імітують старт і спуск космічного апарату, залишається єдиною умовою оцінки технологічних процесів утворення абляційно-стійких матеріалів [1–3].

В останні роки має місце швидке зростання використання піноматеріалів як функціонально-конструкційних матеріалів, що обумовлено їх невеликою щільністю, високою здатністю до поглинання тепла, простотою виготовлення виробів заданої конфігурації.

Одною із важливих задач стає підвищення температуростійкості і вогнестійкості піноматеріалів при збереженні міцностних і теплоізоляційних властивостей. Вирішення цієї задачі може здійснюватися шляхом застосування важкозаймистих агентів у вигляді чи існуючих домішок, чи тих, що утворюються в результаті взаємодії компонентів, але при використанні останніх (молекулярна структура, яких, як правило, має галогени і фосфор) погіршуються фізико-механічні властивості піноматеріалів. У випадку застосування існуючих важкозаймистих домішок (хлорирований парафін, сурьмо-вмістних з'єднань і інше) ефект підвищення температуростійкості і вогнестійкості не забезпечується, а одночасне застосування декілька важкозаймистих домішок веде до погіршення міцностних властивостей піноматеріалів [4, 5].

Як показали дослідження полімерні композиційні піноматеріали (ПКП) наповнені терморозширеним графітом (ТРГ) дозволяють поліпшити абляційні властивості моделей теплозахисного призначення, але не було встановлені структурні особливості наповнених піноматеріалів, які обумовлюють ефект підвищення абляційної стійкості [6].

Дана робота присвячена дослідженню оцінки впливу технологічних умов одержання ТРГ на структурні і абляційні властивості ПКП.

Об'єктами дослідження були висококомірчасті легковагі ПКП щільністю 40–50 кг/м<sup>3</sup>, які одержували шляхом введення в поліізоціануратні компоненти полімеру частинок ТРГ до 7 мас. % від загальної концентрації [7].

Як вихідну полімерну матрицю використовували поліізоціанурат "РІПОР" (Латвія), який включає компонент А (ацетат калію – 0,5%; гліцероацетат – 3,7%; КЕП 2А – 8,3%; фреон № 3 – 12%) і компонент Б (ПЦ – 75,5%).

Для отримання легковагих ПКП системи "РІПОР-ТРГ" використовували постійну кількість компонентів полімерної матриці: А і Б. В компонент Б вводили компонент ТРГ із різним

процентним вмістом (0,5–7,0 мас.%). Щільність отриманих ПКП сягала: 40–70 кг/м<sup>3</sup> [7].

ТРГ одержували шляхом обробки природного графіту марки ГАК-2 і марки ГСМ-1 інтеркалантом (концентрована сірчана кислота (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) та окислювачів: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – амоній надсірчанокий і K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – біхромат калію) із наступною термообробкою від 400°С до 1000°С. Такі технологічні умови одержання ТРГ приводили до особливого виду деформування плоских вуглецевих шарів і утворенню частинок черв'ячної форми із стільниковою структурою насипної щільності: 10–59 кг/м<sup>3</sup> [8].

Оцінка характеристик абляційної стійкості моделей ПКП проводили на плазмовому стенді ВПС-1000-Л/5. Для іспитів використовували моделі розміром: 50 × 50 × 20 мм. Режим іспитів був наступним: тепловий потік – 30 Ккал/м<sup>2</sup>с, час впровадження – 60 секунд, тиск у камері іспиту – 0,044 атм., витрати газу ~ 130 г/с, ширина каналу – 30 мм.

Працездатність моделей теплозахисного призначення оцінювалася по виміру знесення поверхневого шару матеріалу та маси, згідно методики [3]. Проводили виміри маси і лінійних розмірів моделей теплозахисного призначення до і після іспитів та визначали абляційні властивості: швидкість лінійного зносу матеріалу із поверхні моделі (V<sub>л</sub>) та збиток маси моделі (V<sub>м</sub>) [3]:

$$V_{л} = L_{н} - L_{к} / L_{н} \times t \quad (1)$$

$$V_{м} = m_{н} - m_{к} / m_{н} \times t \quad (2)$$

де лінійний розмір моделі L<sub>н</sub> – до іспиту і L<sub>к</sub> – після іспиту; маса моделі m<sub>н</sub> – до іспиту і m<sub>к</sub> – після іспиту; t – час іспиту.

До проведення експериментальних досліджень в умовах впливу високотемпературного газового потоку на моделі теплозахисного призначення поверхневий шар моделей піддавали мікромеханічним іспитам по методу безперервного вдавлення індентору.

Для реалізації методу безперервного вдавлення індентору використовували прилад [9], який забезпечував високу точність реєстрації діаграм деформування і оцінку фізико-механічних властивостей композиційних легковагих матеріалів у локальній точці поверхневого шару, рис. 1 [10].

При проведенні мікромеханічних іспитів використовували індентор у вигляді шару діаметром 3 мм. Мікромеханічні іспити проводили у відповідності до ГОСТ 9450-76 (СТСЭВ 1195-78), а величину істинної мікротвердості розраховували по наступній залежності:

$$H_{Вh} = P / \pi d_{ш} h \quad (3)$$

де P – навантаження індентору; d<sub>ш</sub> – діаметр шарового індентору; h – глибина проникнення індентору у поверхню.

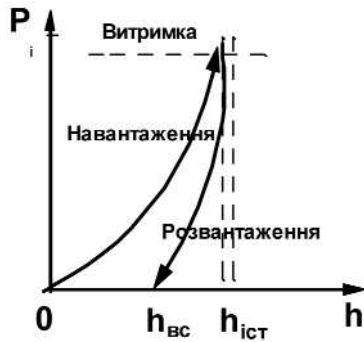


Рис. 1. Діаграма деформування легкового ПКП у локальній точці поверхні

Для дослідження структури у ПКП вирізували зразки у вертикальному напрямку від вільної поверхні у виді паралелепіпеда розміром  $3 \times 3$  мм та висотою 20–25 мм. Після різкого занурення зразків у рідкий азот робили зломи в декількох місцях. Для дослідження поверхні злому вибирали 4 зразка товщиною 1–1,5 мм, зберігаючи при цьому недоторканість поверхню злому. Напилювання тонкої плівки алюмінію (Al) здійснювали в установці ВУП-5. Товщина покриття не перевищувала більше, чим: 100 Å.

Дослідження структури поверхні зразків у растровому електронному мікроскопі BS-300 у вторинних електронах показали наявність топологічного контрасту на зображеннях. Достатньо проста інтерпретація топологічного контрасту дозволила із достатньою достовірністю здійснювати розшифровку отриманих зображень структури зразків. Для встановлення, в деякому ступеню, фазового складу проводили спостереження топологічного контрасту декілька зображень окремих ділянок поверхонь зразків, що дозволило по специфічному контрасту топології окремих ділянок ідентифікувати присутність однієї фази. Фотографування структури окремих ділянок поверхні досліджених зразків в растровому мікроскопі виповнювали в основному при збільшенні ( $\times 200$ ), що значно спрощувало аналіз зображень різних зразків. У деяких випадках для виявлення фаз компоненту ТРГ використовували збільшення ( $\times 400$ ).

Результати експериментальних досліджень показали, що міцність поверхневого шару ( $H_{Вh}$ ) та лінійне знесення поверхні ( $\Delta L/L$ ) моделей теплозахисного призначення має взаємозв'язок лінійного вигляду, рис. 2.

Із підвищенням міцності поверхневого шару ( $H_{Вh}$ ) зменшується рівень зносу ( $V_L$ ) матеріалу поверхні моделей, що є свідченням підвищення стійкості матеріалу моделей, виготовлених із ПКП системи "РІПОР-ТРГ" до абляційного впливу. Вихідний піноматеріал "РІПОР" без компонента

ТРГ (?) має найгіршу абляційну стійкість, а найкращу абляційну стійкість має ПКП системи "РІПОР-ТРГ", який вміщує 0,5% компоненту ТРГ (№ 9.2), отриманого при  $1000^\circ\text{C}$ .

Встановлено також нелінійний характер залежності міцності поверхневого шару ( $H_{Вh}$ ) від процентного складу (С) компоненту ТРГ у ПКП системи "РІПОР-ТРГ" моделей теплозахисного призначення. Чим вище температура термообробки компоненту ТРГ, тим вище рівень максимальної міцності ( $H_{Вh}$ ), та при 0,5% вмісту компоненту ТРГ у ПКП системи "РІПОР-ТРГ" міцність поверхневого шару моделей теплозахисного призначення максимальна, рис. 3.

Результати структурних досліджень показали, що марка природного графіту, який використовують для отримання компоненту ТРГ, концентрація компоненту ТРГ і умови його отримання оказує суттєвий вплив на структуроутворення ПКП.

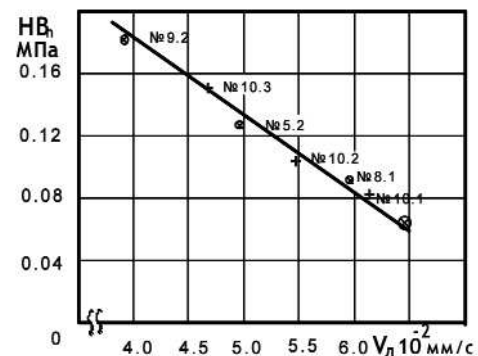


Рис. 2. Залежність мікротвердості і лінійного знесення поверхні моделей виготовлених із ПКП системи "РІПОР-ТРГ" із різною концентрацією і температурою термообробки ТРГ: 0,5% – (№ 9.2) і (№ 10.3); 2,5% – (№ 5.2) і (№ 10.2); 5% – (№ 8.1) і (№ 10.1), (• $T=1000^\circ\text{C}$ ; + $T=800^\circ\text{C}$ )

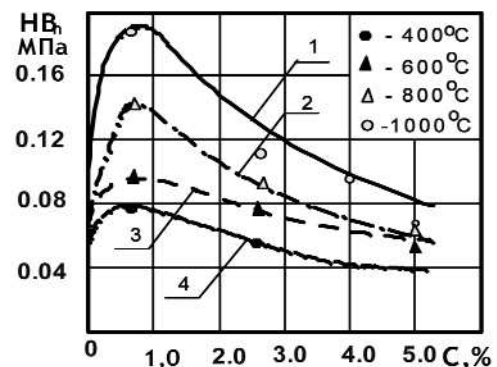


Рис. 3. Залежність мікротвердості поверхні моделей виготовлених із ПКП системи "РІПОР-ТРГ" від концентрації і температури отримання ТРГ: 1 –  $T=1000^\circ\text{C}$ ; 2 –  $T=800^\circ\text{C}$ ; 3 –  $T=600^\circ\text{C}$ ; 4 –  $T=400^\circ\text{C}$



Так, ТРГ отриманий із природного графіту марки ГСМ-1 оказує більш руйнівний вплив на коміркову структуру ПКП (більш коміків мають неправильні (еліпсоїдні) форми), рис. 4 (а, б), чим ТРГ, отриманий із природного графіту марки ГАК-2, хоча має місце нерівномірний розподіл ТРГ у комірковій структурі, що обумовлено рівнем концентрації і температурою термообробки компоненту ТРГ рис. 4 (в, з).

Встановлено, що вид окислювача, який використовується для отримання компоненту ТРГ не оказує суттєвого впливу на структура ПКП системи "РІПОР-ТРГ", особливо для ТРГ отриманого із природного графіту марки ГАК-2, яка має більш рівномірну коміркову структуру у вигляді сфер середніх розмірів правильної форми (середній розмір 100 мкм) і груп маленьких коміків, що збільшує загальний діапазон розміру коміків, рис. 4.

Аналіз структури ПКП системи "РІПОР-ТРГ", рис. 4 і рис. 5 (б, з, е) показує, що компонент ТРГ розташовується у полімерній матриці "РІПОР" неоднорідно на різних структурних рівнях, частина компоненту ТРГ має орієнтацію у міжкомірковій структурі, рис. 4, а інша частина компоненту ТРГ розташовано у надкомірковій структурі, рис. 5 (б, г, е), переважно у вузлах комірковій структурі полімерної матриці "РІПОР".

Встановлено, що однакова концентрація (1,0%) компоненту ТРГ, отриманого із природного графіту марки ГАК-2 при різних температурах термообробки 400–1000°C, у ПКП системи "РІПОР-ТРГ" приводить до зменшення розміру коміків із підвищенням температури термообробки компоненту ТРГ, рис. 5 (а, в, д) та зменшує присутність компоненту ТРГ у надкомірковій структурі, рис. 5 (б, з, е).

Встановлено, що частина компоненту ТРГ, який розташовується на надкомірковій структурі

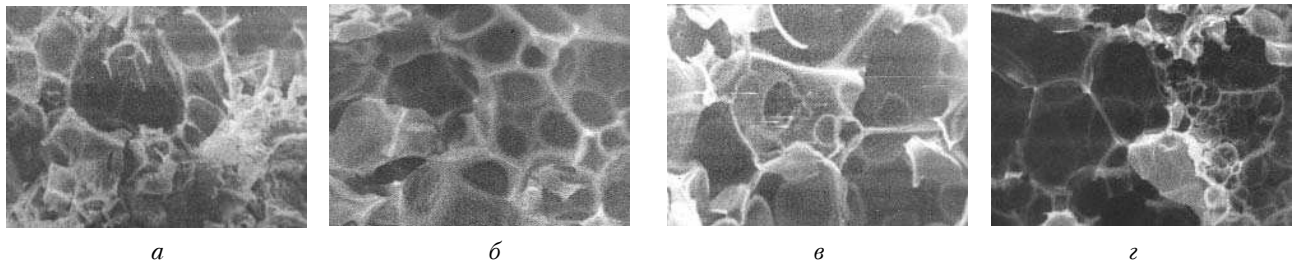


Рис. 4. Вплив марки природного графіту і інтеркалтанту на структуру ПКП системи "РІПОР-ТРГ" із вмістом 2,5% ТРГ, отриманого при 600°C:

а – (ГСМ-1), в – (ГСК-2)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; б – (ГСМ-1), з – (ГСК-2)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

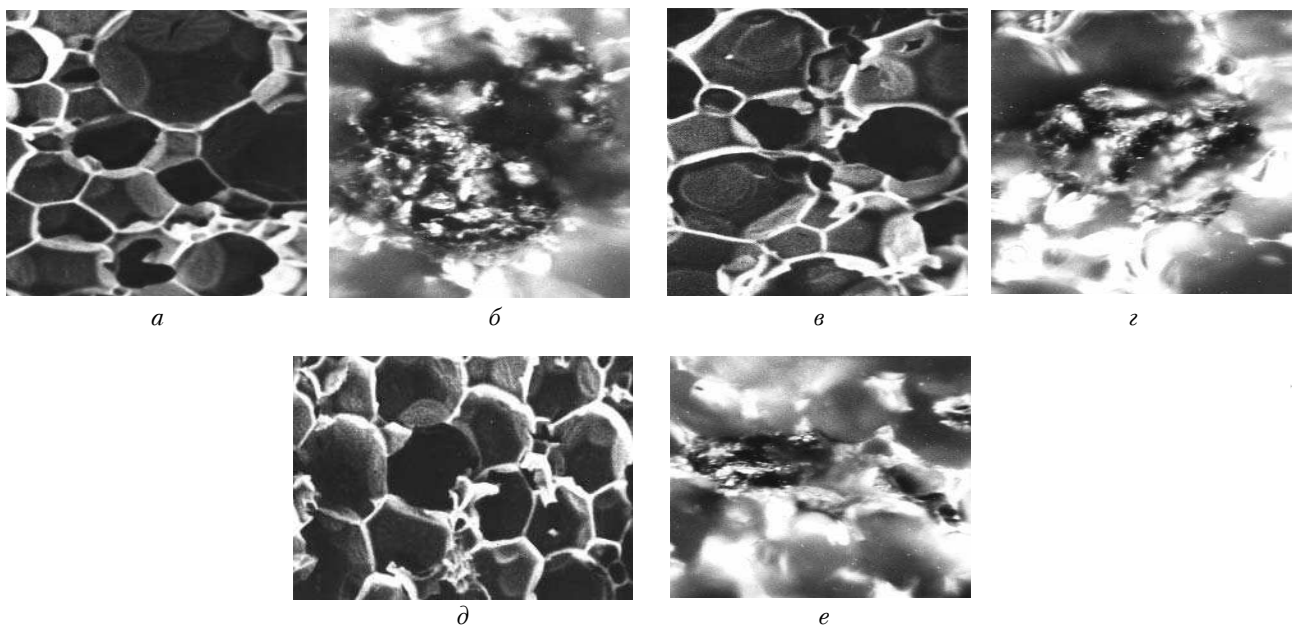


Рис. 5. Вплив температури термообробки ТРГ на структуру ПКП системи "РІПОР-ТРГ": 400°C: а – ділянка (x200), б – фрагмент частки ТРГ (x400); 800°C: в – ділянка (x200), з – фрагмент частки ТРГ (x400); 1000°C: д – ділянка (x200), е – фрагмент частки ТРГ (x400)



оказує суттєвий вплив на формування структури. Це обумовлено тим, що чим нижче температура термообробки ТРГ, тим нижче розміри частинок ТРГ, які мають гіршу стільникову структуру і гіршу здатність до деформування і руйнування. А чим вище температура термообробки ТРГ, тим більше розміри частинок ТРГ, які мають кращу стільникову структуру, яка легше деформується і руйнується у процесі вспінювання і має здатність до кращого розподілу у матриці полімеру, рис. 5.

Високий процент вмісту компоненту ТРГ у полімерній матриці "РІПОР" проводить до порушення морфологічної надкоміркової і коміркової структури, що понижує міцність матеріалу, але для коміркової структури ПКП системи "РІПОР-ТРГ", який вміщує 0,5–2,5% компоненту ТРГ, отриманого при 1000°C, має місце формування ефективного граничного шару між полімерною матрицею і активним компонентом ТРГ, який має розвинуту поверхню та розміщується на різних рівнях структури ПКП, рис. 5, 6.

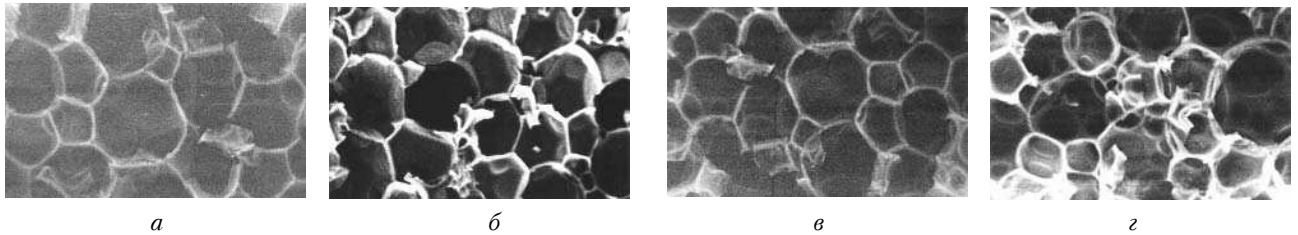


Рис. 6. Структура ПКП системи "РІПОР-ТРГ" із різною концентрацією компоненту ТРГ: а – 0,5%; б – 1,0%; в – 2,5% з – 5,0%

Це приводить до підвищення міцності поверхневого шару матеріалу моделей теплозахисного призначення, рис. 3, що сприяє підвищенню коксового залишку поверхні під час обтікання моделей високотемпературним газовим потоком, рис. 7, і підвищує абляційну стійкість моделей теплозахисного призначення, виготовлених із ПКП системи "РІПОР-ТРГ".

Таким чином встановлено, що механізм підвищення абляційної стійкості моделей теплозахисного обумовлено здатністю структури ПКП системи "РІПОР-ТРГ" змінювати зовнішній і внутрішній теплообмін, який дозволяє змінити механізм руй-



Рис. 7. Утворення остатку коксу на поверхні моделі теплозахисного призначення виготовленої із ПКП системи "РІПОР-ТРГ", при концентрації 2,5% ТРГ

нування поверхневого шару і рівень абляційного руйнування при високих температурах обтікання моделей теплозахисного призначення космічних апаратів.

Встановлені оптимальні технологічні умови одержання ПКП системи "РІПОР-ТРГ", які забезпечують підвищення абляційної стійкості поверхневого шару моделей теплозахисного призначення за рахунок поліпшення процесу утворення коксу та підвищення міцності поверхневого шару.

Результати структурних досліджень показали, що марка природного графіту для отримання компоненту ТРГ, концентрація компоненту ТРГ і умови його отримання оказує суттєвий вплив на структуроутворення ПКП.

Компонент ТРГ оказує вплив, як на загальний процес утворення структури комірків, так і утворення надкоміркової структури ПКП.

Метод безперервного вдавлення індентору може бути застосовано для визначення оптимальних технологічних умов одержання полімерних композиційних легковагових матеріалів.

## Література

1. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. — М., 1976. — 300 с.
2. Полежаев Ю.В., Михатулин Д.С. Эрозия поверхностей в гетерогенных потоках // Препринт ИВТАМ, 32-2777. — М., 1989. — 67 с.
3. Ланделл, Уэйкфолд, Джонс. Экспериментальное исследование коксующихся аблирующих материалов при совместном воздействии конвективного и радиационного нагрева // Ракетная техника и космонавтика, 1965. — № 11. — С.136–147.
4. Тараканов О.Г., Мурашов Ю.С. Пенопласты. — М: "Знание", 1975. — 64 с.
5. Дементьев А.Г., Тараканов О.Г. Структура и свойства пенопластов. — М.:Химия, 1983. — 74 с.
6. Никитин Ю.А., Запорожец В.В., Черныш И.Г. Особенности оценки технологий создания легких материалов авиационно-космического назначения // Вестник двигателестроения. — 2006. — № 3. — С. 84–87.
7. Черныш И.Г., Никитин Ю.А., Пятковский М.Л., Чуйко А.А. Способ изготовления легковесных материалов // АС№324050 СССР. С048 35/54. — 1991.

8. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. — Киев, 1990. — 200 с.

9. Запорожец В.В., Закиев И.М., Никитин Ю.А. Прибор для испытаний материалов на микротвер-

дость//АС№1793294 СССР. G01n 3/42. — Б.И. — № 5. — 1993.

10. Никитин Ю.А., Запорожец В.В. Новые направления в микромеханических испытаниях поверхностного слоя материалов// Проблемы трибологии. — 2003. — № 2. — С. 86—97.