

УДК 629.7.036

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ РЕЗИНОПОДОБНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД СЛОЕМ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

© 2019 г. В. В. Миронов¹, *, М. А. Толкач¹

¹ГНЦ РФ – ФГУП “Исследовательский центр им. М.В. Келдыша” (Центр Келдыша),
Москва, Россия

*E-mail: kerc@elnet.msk.ru

Поступила в редакцию 16.01.2018 г.

После доработки 24.04.2018 г.

Принята к печати 05.06.2018 г.

На основании анализа результатов экспериментальных исследований прогрева и разрушения резиноподобных материалов под воздействием высокотемпературного двухфазного потока предложен метод уточнения глубин термической деструкции теплозащитного покрытия под слоем осаждающейся конденсированной фазы на момент окончания работы энергетической установки. Учитывается дополнительное коксование и термическое расширение остаточной толщины покрытия в период остывания установки. Предложен новый подход к верификации наличия термического расширения материала теплозащиты в области прогрева ниже температур деструкции.

DOI: 10.1134/S0040364419010186

ВВЕДЕНИЕ

Надежность работы и энергомассовое совершенство современных высокотемпературных энергетических установок, работающих при высоких температурах, во многом определяются правильным выбором теплозащитных материалов (ТЗМ) и конструкцией теплозащитного покрытия (ТЗП) [1].

Для защиты стенок элементов конструкции установок от воздействия высокотемпературного двухфазного потока (газа, содержащего частицы конденсата) широко используются различные резиноподобные материалы, в состав которых наряду с каучуком входят наполнители в виде порошка диоксида кремния (белой сажи), технического углерода, органических и углеродных волокон [2–4]. В таких ТЗП вследствие интенсивных силовых, тепловых, эрозионных и термохимических нагрузок происходят сложные физико-химические и термомеханические процессы. Среди них тепловое расширение и многостадийная термическая деструкция материала с тепловыми эффектами и выделением газообразных продуктов термодеструкции. Теоретические модели таких процессов сложны, достаточно приближительны и требуют проверки (верификации) на значительном массиве экспериментальных данных.

Одним из факторов, влияющих на скорость деградации ТЗП, является осаждение и накопление на его поверхности конденсированных продуктов из высокотемпературного двухфазного потока, имеющих температуру 3000–4000 К. На-

пример, такая ситуация имеет место в ракетных двигателях твердого топлива в области заднего днища и предсоплового объема, где могут образовываться локальные пленки из жидкого конденсата Al_2O_3 [1].

Одной из наиболее важных характеристик прогрева и разрушения ТЗП, отражающих газодинамические и тепловые процессы в рабочей камере, является глубина термической деструкции δ_d покрытия, достигаемая к моменту окончания работы установки. Важность и необходимость знания δ_d обусловлена ее использованием при определении необходимых толщин теплозащитного покрытия, обеспечивающих надежную работу установки.

Для определения δ_d изучаются особенности прогрева и разрушения материалов теплозащитного покрытия как в процессе работы установки при воздействии высокотемпературного двухфазного потока и осаждающейся конденсированной фазы, так и после выгорания топлива, т.е. в период остывания установки. Для восстановления δ_d определяются и используются глубина дополнительного коксования покрытия в период остывания установки и изменение объемных характеристик (расширение или усадка) материалов ТЗП в области ниже зоны термической деструкции, т.е. в области, не претерпевшей разложения.

В настоящей работе проанализированы данные испытаний ряда резиноподобных теплозащитных материалов. Экспериментальные исследования проводились на специальной установке

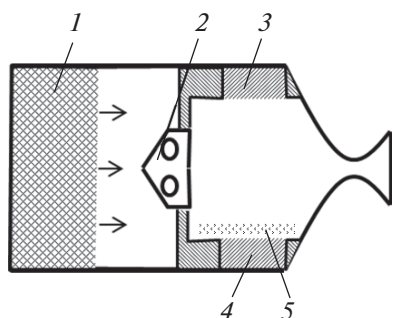


Рис. 1. Схема установки для изучения прогрева и разрушения материалов: 1 – газогенератор, 2 – сепарирующая вставка, 3 – верхний образец ТЗМ, 4 – нижний образец ТЗМ, 5 – слой конденсата.

в ГНЦ “Центр Келдыша” с моделированием двухфазного потока и прогнозируемым осаждением конденсированной фазы на поверхность образца резиноподобного теплозащитного материала (рис. 1).

ЗАВИСИМОСТЬ ГЛУБИНЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ИНТЕНСИВНОГО ПРОГРЕВА

Близкие по схеме устройства (рис. 1) для исследования прогрева и разрушения ТЗМ с твердо-топливным газогенератором используются давно [1].

Испытываемые образцы ТЗМ 3 и 4 размещены в рабочем отсеке таким образом, что после сепарирующей вставки 2 жидкая конденсированная фаза осаждается на нижний образец 4, образуя слой конденсата 5. При этом верхний образец 3 обтекается газовым потоком со скоростью ≤ 25 м/с. С помощью теплоизоляторов образцы ТЗМ предохраняются от воздействия газового потока и конденсированной фазы по всем граням, кроме “рабочей” поверхности. Продолжительность работы газогенератора 1, а следовательно, интенсивного прогрева и разрушения образцов ТЗМ 3 и 4 варьировалась от ~ 5 до ~ 40 с. Конденсат 5 скапливался на нижнем образце 4 толщиной до ~ 10 мм (с линейным увеличением толщины по времени).

Испытания проводились в двух режимах. В первом случае для устранения дополнительного коксования, и таким образом прекращения увеличения глубины деструкции в период остывания установки, в рабочий отсек установки непосредственно после окончания работы газогенератора 1 (менее чем через 3 с) подавалась вода. При втором режиме вода в рабочий отсек не подавалась вовсе или подавалась через достаточно длительный промежуток времени (2–15 мин). В отсутствие подачи воды, из-за перетока тепла от слоя конденсата 5 и прогретых элементов конструкции происходит дальнейшее коксование образцов 3 и 4 (дополнительное увеличение глубины деструк-

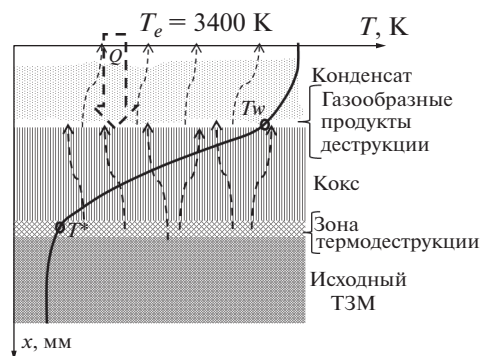


Рис. 2. Схема термической деструкции покрытия под слоем конденсата (T_e – температура нагревающего газового потока).

ции) и термическое расширение в области ниже температур деструкции (утолщение не подвергнутого термодеструкции слоя образца ТЗМ).

Под воздействием теплового потока Q от высокотемпературного двухфазного потока и осаждающихся на поверхность конденсированных продуктов ТЗП прогревается, претерпевает реакции термической деструкции с выделением газообразных продуктов и их фильтрацией через образующийся коксовый слой (рис. 2).

Основная часть физико-химических превращений коксующихся материалов происходит при температурах, которые существенно ниже температуры поверхности T_w покрытия со стороны прогрева. Область термической деструкции для большинства резиноподобных ТЗМ ограничивается достаточно узким температурным интервалом с характерной температурой $T^* \sim 300^\circ\text{C}$, соответствующей максимальной скорости потерь массы, т.е. максимальной скорости газовыделения (рис. 2). Образующиеся газообразные продукты деструкции, фильтруясь через поры коксового остатка, участвуют в реакциях крекинга, а их отдельные компоненты могут вступать в химические реакции с твердой фазой – коксовым слоем [1, 5, 6]. Теплофизические свойства материала по мере его прогрева и разрушения сильно изменяются, зависят от температуры и темпа прогрева.

Рассмотрим результаты исследований глубин термодеструкции двух характерных теплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука: эластичного (мягкого) ТЗМ-1 и жесткого ТЗМ-2. Жесткость ТЗМ-2 обусловлена наличием в его составе наполнителя в виде асбестового волокна. Основные теплофизические (при температуре ниже начала термодеструкции) и теплозащитные характеристики этих материалов приведены в табл. 1.

Условия моделирования теплового нагружения образцов: температура газовой смеси ~ 3400 К; весовая доля конденсированных продуктов, пре-

имущественно Al_2O_3 , ~ 0.35 ; давление в отсеке ~ 5 МПа. Площадь S образцов 3 и 4 (см. рис. 1) со стороны прогрева (со стороны газового потока и конденсированной фазы) составляла 18 см^2 .

Образцы ТЗМ взвешивались перед их установкой в рабочую камеру и после испытаний с предварительной тщательной очисткой от прококсованного слоя. Далее определялись глубины термодеструкции ТЗМ $\delta_{др}$ (в 5–6 сечениях – как разница между начальной и конечной толщинами) и вычислялось их среднее значение $\bar{\delta}_{др}$. По этим данным определялась начальная масса части образца, претерпевшей физико-химические превращения в режиме коксования – как разность между начальной и конечной массами образца ΔM .

В результате, используя $\bar{\delta}_{др}$ и ΔM , можно вычислить характерную исходную плотность материала ρ_{x0} для части образца, подвергнутой термической деструкции:

$$\rho_{x0} = \frac{\Delta M}{S \bar{\delta}_{др}} \quad (1)$$

Схема процесса коксования приведена на рис. 3.

На рис. 3 приняты следующие обозначения: l_0 – измеренная начальная толщина образца в данном сечении; l_k , $l_{кр}$ – измеренные конечные толщины образца в данном сечении в отсутствие и при наличии термического расширения непрококсованного слоя; δ_d , $\delta_{др}$ – глубины термической деструкции в отсутствие и при наличии расширения, вычисляемые как $(l_0 - l_k)$ и $(l_0 - l_{кр})$ соответственно; δ_p – толщина, на которую увеличивается прогретый, но не прококсованный слой ТЗМ в рассматриваемом сечении.

Из соотношения (1) следует, что, если слой материала, не претерпевший термической деструкции, не изменяет своих размеров (толщины), то значение вычисленной плотности ρ_{x0} должно быть равно плотности исходного материала ρ_0 .

Если область образца ниже температур деструкции претерпит расширение, то $\delta_{др}$ уменьшается (так как $l_{кр}$ увеличится, см. рис. 3), и, следовательно, ρ_{x0} , согласно соотношению (1), увеличивается. Значение ρ_{x0} , согласно (1), может использоваться для верификации наличия/отсутствия термического расширения/усадки в области образца, не подвергнутой термической деструкции: если $\rho_{x0} > \rho_0$, имеет место термическое расширение; если $\rho_{x0} < \rho_0$, происходит усадка; если $\rho_{x0} = \rho_0$, материал остается в исходном состоянии.

Практически для всех испытаний без гашения получено $\rho_{x0} > \rho_0$ (для верхнего и нижнего образ-

Таблица 1. Теплофизические и теплозащитные свойства ТЗМ [1, 6, 7]

Характеристика ТЗМ	ТЗМ-1	ТЗМ-2
ρ , кг/м ³	1040–1080	1130–1160
λ , Вт/(м К)	0.23–0.27	0.21–0.25
c , кДж/(кг К)	1.53–2.02	1.50–2.02
ξ , м/с ^{1/2}	1.0×10^{-3}	0.85×10^{-3}
ζ , м	1.0×10^{-3}	0.85×10^{-3}
K , коксовое число	0.22–0.24	0.31–0.32

Примечание. λ , ρ , c – коэффициент теплопроводности, плотность и удельная теплоемкость исходного; ξ и ζ – коэффициенты в соотношении $\delta_d = \xi \sqrt{\tau} - \zeta$ для глубины термической деструкции ТЗМ от времени прогрева τ .

цов). В $\sim 5\%$ от общего количества образцов вычисленные значения ρ_{x0} оказались меньше ρ_0 . При этом наблюдались следы прогрева и разрушения образцов с боковых граней (из-за нарушения боковой термоизоляции), что, видимо, и привело к увеличению $\bar{\delta}_{др}$. Данные для этих образцов в анализе не учитывались.

При известных ρ_{x0} , ρ_0 и $\bar{\delta}_{др}$ фактическая (т.е. вычисленная с учетом термического расширения) глубина термической деструкции $\delta_{ф}$ для рассматриваемого образца (3 и 4 на рис. 1) может быть определена с использованием соотношения

$$\delta_{ф} = \bar{\delta}_{др} \frac{\rho_{x0}}{\rho_0} = \frac{\Delta M}{S \rho_0} \quad (2)$$

На рис. 4 приведены глубины термической деструкции для образцов ТЗМ-1 и ТЗМ-2.

Светлыми значками изображены значения $\bar{\delta}_{др}$, вычисленные непосредственно по результатам замеров толщин образца. Темными значками – значения $\delta_{ф}$, вычисленные по (2), т.е. глубины деструкции поправлены с учетом термического расширения области недеструктировавшего материала.

Каждая пара светлый–темный значок является результатом отдельного испытания (всего об-

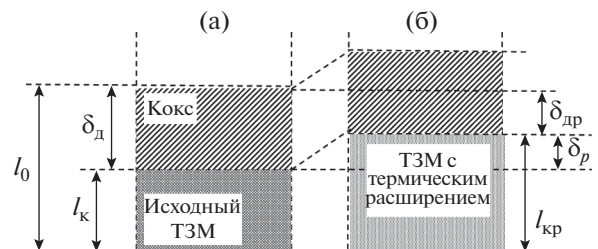


Рис. 3. Схема процесса коксования при отсутствии (а) и наличии (б) термического расширения.

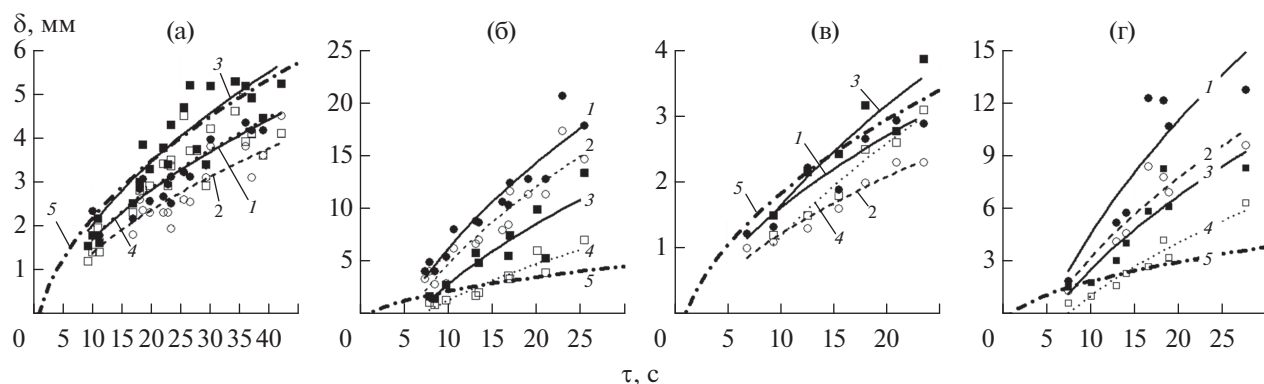


Рис. 4. Зависимость глубины деструкции от времени для ТЗМ-1 (а), (б) и ТЗМ-2 (в), (г); (а), (в) – при гашении, (б), (г) – без гашения; (а), (б) $5 - \delta = 1.0\sqrt{\tau} - 1$, (в), (г) $5 - \delta = 0.85\sqrt{\tau} - 0.85$.

работано порядка 40). Пунктирной и сплошной линиями на рисунках изображены зависимости, полученные при обработке методом наименьших квадратов (МНК) данных по $\bar{\delta}_{др}$ и $\delta_{ф}$ соответственно. При обработке МНК зависимость глубины деструкции от времени принималась в виде стандартного (общепринятого [1]) соотношения

$$\delta = \xi\sqrt{\tau} - \zeta. \quad (3)$$

Полученные значения ξ и ζ для каждой из кривых 1–4 приведены в табл. 2.

Штрихпунктирной линией на графиках нанесены зависимости глубины деструкции, вычисляемые согласно (3) с ξ и ζ , полученными в исследованиях с использованием термпарных измерений и без осаждения конденсированной фазы. При этом глубина деструкции определялась по положению характерной изотермы 300°C.

Полученные результаты указывают на значительное различие в глубинах термической деструкции обследованных ТЗМ для случаев с гашением и в его отсутствие. Причем отличие имеет место как для случая нахождения ТЗМ под слоем конденсированной фазы, так и для верхних об-

разцов ТЗМ в газовом потоке. Для образца под слоем конденсированной фазы значительное увеличение глубин термической деструкции при отсутствии гашения не удивительно – обусловлено кондуктивной передачей тепла от конденсата в образец. Для образцов, не контактирующих со слоем жидкого конденсата (верхних), значительное увеличение глубин деструкции в период остывания установки (без гашения) обусловлено перетеканием тепла за счет излучения и конвекции как от конденсированной фазы, так и от сильно прогретых деталей (элементов) рабочей камеры установки (см. рис. 1).

В случае испытаний с гашением обращает на себя внимание то, что глубины термической деструкции для ТЗМ-1 и ТЗМ-2 под слоем конденсата несколько меньше, чем для верхнего образца. Отличие в $\delta_{ф}$ (в %) определялось как непосредственно по их величине, так и по полученным значениям коэффициента деструкции ξ (см. табл. 2). Результаты представлены в табл. 3.

Поскольку постоянные ζ в (3) отличаются от полутора для ТЗМ-1 и до двух раз для ТЗМ-2 (табл. 2), постоянные ξ характеризуют не столько

Таблица 2. Значение коэффициентов ξ и ζ в (3) для ТЗМ-1 и ТЗМ-2

Марка ТЗМ	Положение образца ТЗМ	Учет термического расширения	С гашением		Без гашения		Обозначение на рис. 4
			ξ	ζ	ξ	ζ	
ТЗМ-1	Верх	Нет	0.88	1.08	2.59	6.87	4
		Да	1.10	1.48	4.36	10.96	3
	Под конденсатом	Нет	0.75	1.01	5.56	12.83	2
		Да	0.87	1.06	6.19	13.37	1
ТЗМ-2	Верх	Нет	1.07	2.2	2.33	6.35	4
		Да	1.16	2.02	3.23	7.73	3
	Под конденсатом	Нет	0.66	0.87	3.51	7.91	2
		Да	0.83	1.01	4.97	11.17	1

Таблица 3. Оценка отличий в δ_{ϕ} и ξ , полученных в потоке и под слоем конденсированной фазы

Марка ТЗМ	Значение δ_{ϕ}/ξ		Отличие, %
	в потоке	под конденсатом	
ТЗМ-1	3.5/1.10	2.85/0.87	18.6/20.9
ТЗМ-2	3.17/1.16	2.75/0.83	13.2/28.4

Примечание. δ_{ϕ} [мм] соответствует 20 с прогрева.

глубину деструкции, сколько скорость ее перемещения в фиксированный момент времени прогрева. В силу этого корректными представляются лишь оценки по величине δ_{ϕ} . Под слоем конденсата глубина деструкции на ~10–20% может быть меньше, чем в области, где ТЗМ подвержен прогреву лишь от газового потока. Для материала с меньшим коксовым числом (ТЗМ-1) расхождение в глубинах деструкции больше.

Согласно результатам исследований, изложенным в [8], возможным увеличением глубины коксования верхнего образца за счет разрушения (осыпания) коксового остатка с поверхности прогрева в поле массовых сил ($n = 1$ – только сила тяжести) можно пренебречь. Учитывая это, полагаем, что образующийся на ТЗМ слой конденсата играет роль теплового сопротивления, частично изолируя образец от внешнего теплового потока в процессе работы установки. Кроме этого, при интенсивном разложении материалов покрытия возможно образование газовой прослойки между конденсатом и поверхностью прококсованного слоя (см. рис. 2), что также является дополнительным тепловым сопротивлением.

В табл. 4 приведены результаты оценки среднеквадратичного отклонения s и коэффициента вариации V для глубины термической деструкции, полученные при обработке экспериментальных данных для исследованных материалов в соответствующих условиях. Коэффициент вариации определялся для глубин деструкции с максимальным временем интенсивного прогрева.

Полученные значения s и V указывают на следующее. Наличие термического расширения приводит к увеличению среднеквадратичного отклонения и коэффициента вариации для глубин термической деструкции обоих материалов, прогреваемых без образования слоя конденсата на их поверхности. Для жесткого материала ТЗМ-2 эта закономерность сохраняется и в случае термической деструкции под слоем конденсата. Для более эластичного ТЗМ-1 под слоем конденсата тенденция имеет обратный характер, что, возможно, связано с более стабильным его термическим расширением (распуханием) в области температур, ниже температуры деструкции. Отметим, что эти закономерности сохраняются как при наличии, так и отсутствии гашения/охлаждения образцов материалов после интенсивного прогрева. Значения s для ТЗМ-1 заметно выше (в два и более раза), чем у ТЗМ-2 при прогреве образцов “в потоке”, т.е. без образования слоя конденсата на поверхности. Использование гашения приводит к значительному уменьшению разбросов, что указывает на существенное влияние на величины среднеквадратического отклонения и коэффициента вариации отличий в условиях теплообмена в период остывания установки. Разбросы, получаемые в испытаниях без гашения, лишь частично являются характеристикой материала.

ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ КОКСОВАНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТЫ ПРИ ОСТЫВАНИИ УСТАНОВКИ

Как уже отмечалось выше, для обследованных ТЗМ увеличение глубины деструкции в период остывания установки весьма существенно как для образцов под слоем конденсированной фазы, так и образцов, находящихся в потоке. Проведем оценки глубин дополнительного коксования образцов в период их остывания. Для этого сравним глубины термодеструкции δ_{ϕ} для случаев с гашением и без него. Используем значения δ_{ϕ} при 20-секундном прогреве. Необходимые основные исходные данные и результаты оценок помещены

Таблица 4. Среднеквадратичное отклонения s и коэффициента вариации V

ТЗМ	С гашением				Без гашения				Примечание
	в потоке		под конденсатом		в потоке		под конденсатом		
	s , мм	V , %	s , мм	V , %	s , мм	V , %	s , мм	V , %	
ТЗМ-1	0.742	13.1	0.36	7.9	1.756	16.0	1.633	9.2	С учетом термического расширения
	0.471	10.2	0.387	10.0	0.823	13.3	1.562	10.3	По данным измерений
ТЗМ-2	0.29	8.0	0.234	7.7	1.037	11.2	2.04	13.7	С учетом термического расширения
	0.153	5.1	0.127	5.4	0.469	8.0	1.05	10.0	По данным измерений

Таблица 5. Отличие в глубине деструкции образцов

Положение образца	Марка ТЗМ	Значение δ_f , мм		Отличие, %
		с гашением	без гашения	
Верх	ТЗМ-1	3.5	8.6	145
	ТЗМ-2	3.17	6.7	113
Низ (под конденсатом)	ТЗМ-1	2.8	14.2	407
	ТЗМ-2	2.7	11.0	307

в табл. 5. В силу значительных величин постоянной ζ в (3) (ζ изменяется от ~ 5 до ~ 14), использование постоянных ξ для сравнения глубин деструкции некорректно.

Для верхних образцов ТЗМ без осаждения конденсированной фазы отличие составляет $\sim 100\% \dots \sim 150\%$. Для нижнего образца разница увеличивается до $\sim 300\% \dots \sim 400\%$. Дополнительное коксование не менее чем в два раза выше для ТЗМ под слоем конденсата, чем в материале, на который конденсат не осаждался.

Дополнительное коксование ТЗМ в период остывания установки учитывалось с использованием коэффициента α^* — отношения глубины дополнительного коксования к толщине прококсованного слоя (кокса) на момент окончания работы установки. В этом случае справедливо соотношение

$$\delta_{д0} = \frac{\delta_{д}}{1 + \alpha^*}, \quad (4)$$

где $\delta_{д}$ — глубина деструкции (толщина прококсованного слоя) с учетом дополнительного коксования; $\delta_{д0}$ — глубина термической деструкции на момент завершения работы установки.

Для установки, на которой проводились экспериментальные исследования (см. рис. 1), α^* существенно отличается от значения для случая, когда дополнительное коксование определяется лишь теплом, накопленным в прококсованном слое покрытия ($\alpha^* \sim 0.15-0.17$ [1]). Согласно результатам, приведенным в табл. 5, оценка величин α^* для условий настоящих экспериментальных исследований представлена в табл. 6.

Таблица 6. Значения α^* в отсутствие гашения

Марка ТЗМ	α^*	
	в потоке	под конденсатом
ТЗМ-1	1.45	4.07
ТЗМ-2	1.13	3.07

Для эластичного ТЗМ-1 дополнительное коксование заметно выше, чем для жесткого ТЗМ-2.

Эти результаты указывают на необходимость детального анализа экспериментальных данных по глубинам термодеструкции, получаемым из замеров толщин покрытия до и после испытания. При этом требуется предварительное определение глубин дополнительного коксования после окончания работы установки. Ввиду этого очевидна необходимость проведения испытаний материалов с применением гашения установки непосредственно после окончания ее работы.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ НЕ ПОДВЕРГНУТОГО КОКСОВАНИЮ СЛОЯ МАТЕРИАЛА

Обратимся теперь к термическому расширению области ТЗМ, прогретой ниже температур деструкции.

Величина термического расширения области прогретого, но не продеструктировавшего слоя (исходного) ТЗМ, вычисляется как $\delta_{рас} = \delta_f - \bar{\delta}_{др}$, (см. рис. 3). Массивы полученных значений $\delta_{рас}$ обрабатывались с помощью МНК в представлении линейной зависимости $\delta_{рас}$ от δ_f :

$$\delta_{рас} = A\delta_f + B, \quad (5)$$

где A и B — постоянные.

На рис. 5 представлены как непосредственно вычисленные дискретные значения термического расширения $\delta_{рас}$ для каждого из ТЗМ, так и соответствующие линейные зависимости согласно полученным МНК постоянным A и B (табл. 7).

Точечная и пунктирная зависимости (для верхнего образца ТЗМ) построены по значениям, отображенным светлыми значками. Сплошная и штрихпунктирная прямые (для нижнего образца, под конденсатом) построены по значениям, отображенным темными значками.

Первое, что следует отметить, для исследованных материалов термическое расширение имеет место как при наличии, так и в отсутствие гашения установки. И второе, в отсутствие гашения термическое расширение значительно превышает

ет величины при гашения. Это указывает на то, что процесс увеличения объема ТЗП в прогретой области образца без термической деструкции происходит и после спада давления, т.е. в период остывания установки.

Для эластичного ТЗМ-1 имеет место значительное отличие в термическом расширении для верхнего и нижнего образцов. Отличие достигает при гашении 70%, без гашения – 290% (см. зависимости 1 и 2 на рис. 5). Для жесткого ТЗМ-2 отличие значительно меньше: при гашении – 40%, без гашения – 15% (3 и 4 на рис. 5).

Имеет ли место термическое расширение в области ТЗМ прогретой ниже температур деструкции во время работы установки, остается под вопросом. Об отсутствии термического расширения материала при интенсивном прогреве и высоком давлении в рабочей камере в некоторой мере свидетельствует близость глубин деструкции, полученных в данном случае через измерение начальных и конечных толщин покрытия для образцов без осаждения конденсированной фазы, и глубин проникновения изотермы с характерной температурой деструкции в 300°C (см. рис. 4а, 4в), линии 5 и 3 в близких условиях прогрева. Естественно, при этом использовались результаты замеров толщин образцов после испытаний с гашением.

Утолщение прогретого до температур ниже температуры деструкции слоя ТЗМ за счет термического расширения при использовании гашения составляет менее 1 мм (с максимальным временем интенсивного прогрева ~25 с и при $\delta_{\phi} \approx 3-4$ мм – см. рис. 4а, 4в). В то же время, если гашение не использовалось, термическое расширение достигало 3–4 мм (при $\delta_{\phi} \approx 15-20$ мм, см. рис. 4б, 4г), т.е. дополнительно увеличивалось на 2–3 мм.

Если не учитывать термическое расширение, то ошибки в оценках реальной глубины деструкции на момент окончания работы высокотемпературной установки достигнут аналогичных величин. Такие ошибки в определении глубин деструкции, а впоследствии и потребных толщин

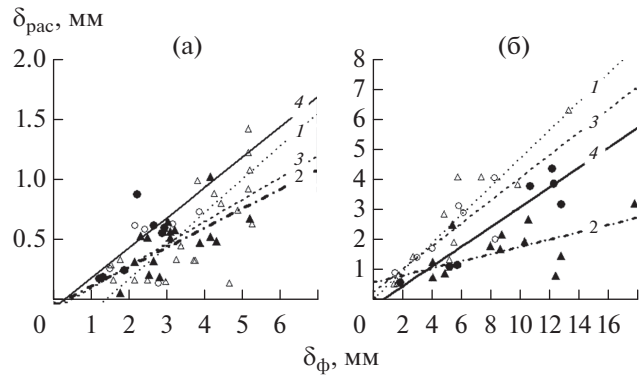


Рис. 5. Зависимость $\delta_{рас}$ прогретого слоя от глубины термодеструкции (толщины кокса): (а) – при гашении, (б) – без гашения.

покрытия недопустимы (особенно если используются данные эксперимента без гашения).

В силу вышеизложенного, очевидна необходимость восстановления (пересчета) глубин деструкции на момент окончания работы установки, в том числе и с учетом термического расширения прогретого и не деструктировавшего слоя ТЗП. При известной разности начальной и конечной (с удаленным коксом) толщин теплозащитного покрытия δ фактическая глубина термической деструкции δ_d (поправленная на термическое расширение) может быть вычислена с использованием соотношения (без поправки на дополнительное коксование в период остывания установки):

$$\delta_d = (1 + \alpha^{**})\delta. \tag{6}$$

Здесь α^{**} – коэффициент, учитывающий термическое расширение прогретого, но не деструктировавшего слоя.

Согласно результатам экспериментальных исследований оцененные коэффициенты термического расширения α^{**} для исследованных ТЗМ приведены ниже в табл. 8.

Таблица 7. Значение постоянных A и B в (5)

Марка ТЗМ	Положение образца ТЗМ	При гашении		Без гашения		Знак на рис. 5
		A	B	A	B	
ТЗМ-1	Верх	0.28	0.34	0.47	0.01	1
	Под конденсатом	0.16	0.01	0.12	0.57	2
ТЗМ-2	Верх	0.18	0.04	0.38	0.25	3
	Под конденсатом	0.25	0.03	0.33	-0.22	4

Таблица 8. Значение коэффициента термического расширения α^{**}

Марка ТЗМ	α^{**}			
	с гашением		без гашения	
	в потоке	под конденсатом	в потоке	под конденсатом
ТЗМ-1	0.20	0.16	0.47	0.16
ТЗМ-2	0.17	0.25	0.39	0.31

При использовании гашения величина термического расширения прогретого слоя ТЗМ как в потоке, так и под слоем конденсата составляет 15–25% от глубины термодеструкции (толщины прококсованного слоя). При отсутствии гашения термическое расширение может быть существенно выше – до ~50%.

Согласно (4) и (6) толщина прококсованного слоя ТЗМ на конец работы установки (после спада давления) будет составлять

$$\delta_{д0} = \frac{\delta_{л}}{1 + \alpha^*} = \frac{(1 + \alpha^{**})\delta}{1 + \alpha^*},$$

где δ – разность измеряемых начальной и конечной (после удаления коксового слоя) толщин теплозащитного покрытия.

При интенсивном тепловом воздействии продуктов сгорания, в том числе и конденсированной фазы, профиль температуры в покрытии является достаточно крутым (температура резко падает с увеличением глубины). В этом случае слой ТЗМ, прогретый до температур, при которых возможно термическое расширение, достаточно тонок. Предполагая, что удаление прококсованного слоя при тщательной его очистке происходит по конечному положению изотермической поверхности с температурой в 200°C, проведены оценки относительного линейного удлинения для двух случаев: 1 – область термического расширения лежит в диапазоне от 50 до 200°C, 2 – в диапазоне от 100 до 200°C. Необходимые теплозащитные и

теплофизические характеристики, использованные при оценках толщин прогретого слоя, приведены в табл. 1.

Результаты оценок толщин прогретого слоя в зависимости от толщины прококсованного слоя покрытия, представлены в табл. 9.

Далее оценена величина относительного линейного удлинения в области термического расширения для двух указанных диапазонов температур под слоем конденсированной фазы при использовании гашения. Результаты приведены в табл. 10.

Относительное линейное удлинение для более жесткого ТЗМ-2 оказалось почти в два раза выше, чем для эластичного ТЗМ-1.

Согласно приведенным в [9] данным, в отсчете от точки без видимых изменений структуры (т.е. без термической деструкции) материала плотность изменяется по близкому к линейному закону от $0.5\rho_0$ до ρ_0 на глубине в ~2 мм. В [9] изменение плотности объясняется порообразованием вследствие газификации органической составляющей. Оцененная в данной работе относительная деформация (в предположении, что изменение плотности имеет место в области 200–250°C) возрастает по близкому к линейному закону от 0.1 до ~1.1. Учитывая это, нужно отметить, что при смещении поверхности удаления коксового остатка в область изотермической поверхности с более высокой температурой (выше 200°C) термическое расширение частично включает и расширение из-за порообразования.

Отметим, что механизм термического расширения резиноподобных ТЗМ в области температур ниже температур начала термической деструкции остается невыясненным до настоящего времени. Известно, что при каландровании и вулканизации высокомолекулярных соединений имеет место возникновение дополнительных межмолекулярных связей, а также связей с молекулами наполнителя. При этом структура материала становится более упорядоченной и более плотной. Предполагается, что с повышением температуры и при отсутствии внешней нагрузки (внешнего давления) структура упорядоченности нарушается, разрушаются межмолекулярные

Таблица 9. Глубина прогрева в заданной области температур

Область температур, °C	Глубина деструкции, мм	Величина прогрева, мм	
		ТЗМ-1	ТЗМ-2
50–200	2	1.05	0.92
	4	1.76	1.53
	6	2.47	2.14
100–200	2	0.50	0.44
	4	0.84	0.73
	6	1.18	1.02

Таблица 10. Линейное удлинение при термическом расширении в двух диапазонах температур

δ_k , мм	ТЗМ-1			ТЗМ-2		
	$\delta_{рас}$, мм	ϵ , %		$\delta_{рас}$, мм	ϵ , %	
		50–200°C	100–200°C		50–200°C	100–200°C
2	0.30	30	60	0.45	50	102
4	0.64	36	76	0.90	59	115
6	0.95	38.5	80.5	1.40	65	137
$\bar{\epsilon}$		34.8	72.2		58	118

связи, возникшие при каландровании, в том числе с молекулами наполнителя. Расположение длинных цепочек молекул становится менее упорядоченным, что и приводит к увеличению расстояний между ними и, следовательно, к уменьшению плотности, т.е. к термическому расширению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально подтверждено, что глубина деструкции по завершении интенсивного прогрева под слоем неподвижной конденсированной фазы слабо отличается от достигаемой в открытом потоке. Несколько более низкие значения деструкции под конденсатом могут быть связаны как с теплоизолирующим эффектом этого слоя, так и с механизмом более интенсивного разрушения образца с поверхности прогрева при обтекании потоком без осаждения конденсированной фазы.

2. Наличие конденсата в рабочей камере экспериментальной установки приводит к значительному увеличению как глубины дополнительного коксования образцов в период остывания установки, так и толщины термического расширения в области прогретого, но не прококсованного слоя материала.

3. Зависимость удельного термического расширения от температуры для каждого ТЗМ является индивидуальной характеристикой.

4. Дополнительное коксование и термическое расширение ТЗП необходимо учитывать при анализе результатов дефектации после огневых испытаний материалов теплозащиты: имеет место значительное изменение толщин не подвергнутого термодеструкции образца, достигнутых на момент окончания интенсивного прогрева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губертов А.М., Миронов В.В., Волкова Л.И. и др. Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твердого топлива / Под ред. Коротеева А.С. М.: Машиностроение, 2004. 512 с.
2. Ho Wai K., Koo Joseph H., Ezekoye Oforidike A. Thermoplastic Polyurethane Elastomer Nanocomposites: Morphology, Thermophysical, and Flammability Properties // J. Nanomater. 2010. V. 2010. <http://dx.doi.org/10.1155/2010/583234>
3. Ahmed A.F., Hoa S.V. Thermal Insulation by Heat Resistant Polymers for Solid Rocket Motor Insulation // J. Compos. Mater. 2012. V. 46. № 13. P. 1544.
4. Sangita S., Guchhait P.K., Singha N.K., Chaki T.K. EPDM Nanocomposites using Polyimide as Ablator: Morphology and Thermophysical Properties // Amer. J. Macromolecular Sci. 2014. V. 1. № 1. P. 1.
5. Страхов В.Л., Атаманов Ю.М., Кузьмин И.А., Бакулин В.Н. Математическое моделирование высокотемпературных теплофизических характеристик резиноподобных теплозащитных материалов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 528.
6. Полежаев Ю.В., Фролов Г.А. Тепловое разрушение материалов / Под ред. Скорохода В.В. Киев: Изд-во ИПМ НАНУ, 2005. 288 с.
7. Буланов И.М. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. Учеб. / Буланов И.М., Воробей В.В. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. 512 с.
8. Гаращенко А.Н., Кузнецов Г.В., Ткачев А.И. Механизм высокотемпературного разрушения резиноподобных теплозащитных материалов в поле массовых сил // ТВТ. 1995. Т. 33. № 3. С. 458.
9. Помин О.В., Лях Ю.А., Королев В.Г., Бескровный И.Б., Лыняной В.Н. Опыт предприятия по гашению внутреннего теплозащитного покрытия ракетных двигателей твердого топлива после окончания работы при проведении стендовых испытаний // Авиационно-космическая техника и технология. 2012. № 9(96). С. 180.