УДК 536.46

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СОСТАВА И СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ

В. И. Зинченко, В. В. Несмелов*, В. Д. Гольдин*

Томский государственный университет, 634050 Томск

*НИИ прикладной математики и механики при Томском государственном университете, 634050 Томск vdg@ctc.tsu.ru

Проведено исследование процессов термического разложения теплозащитных материалов на основе фенолформальдегидной смолы и углеродной ткани с различным содержанием компонентов. Предложены физическая и математическая модели его описания. Показано, что унос массы углепластиков определяется процессами термической деструкции в веществах, входящих в композицию, и может быть описан единой кинетической схемой с заданным набором термокинетических констант. Прогнозирование уноса массы материалов осуществляется решением системы обыкновенных дифференциальных уравнений с учетом массового соотношения компонентов в композиционном материале.

Ключевые слова: термическое разложение, термогравиметрический анализ, кинетика, термокинетические константы, моделирование.

Угленаполненные композиции нашли применение для тепловой защиты боковой поверхности спускаемых летательных аппаратов от интенсивных потоков тепла при движении в плотных слоях атмосферы. Анализ и моделирование процессов в углепластиках при нагреве позволяют целенаправленно влиять на прогрев и унос массы теплозащитного покрытия путем изменения массовых долей полимерного связующего и тугоплавкого наполнителя в композиции, прогнозировать вдув газообразных продуктов разложения в пограничный слой. Это представляется чрезвычайно важным в связи с тем, что вдув оказывает влияние на характеристики тепло- и массообмена, коэффициенты трения и устойчивость летательного аппарата при его движении по баллистической траектории с различными углами атаки. Кроме того, изменение соотношения массовых долей компонентов в композиции сказывается на теплофизических характеристиках материалов и, следовательно, на толщине прогретого, реагирующего и коксового слоев теплозащитного покрытия.

Высокая стоимость определения паспортных данных и проведения натурных испытаний новых материалов приводит к необходимости обобщения результатов исследований с целью разработки технологии создания композиций с заранее заданными (прогнозируемыми)

свойствами. Это существенно снижает затраты на предварительном этапе работ и позволяет в кратчайшие сроки осуществлять внедрение новых рецептур в производство.

Свойства теплозащитных материалов на основе фенолформальдегидной смолы и углеродной ткани исследовались в работах [1–4].

В работе [1] приведены температурные зависимости теплофизических свойств углепластика, полученные в статических условиях, и кинетические характеристики процесса термической деструкции (энергия активации $E=81~\mathrm{k}\mbox{\ensuremath{\mathrm{K}}}\mbox{\ensuremath{\mathrm{K}}}\mbox{\ensuremath{\mathrm{K}}}\mbox{\ensuremath{\mathrm{E}}}$ предэкспоненциальный множитель $k_0=3,15\cdot10^4~\mathrm{c}^{-1}$), определенные в результате обработки данных термогравиметрических испытаний по уравнению химической кинетики

$$-\frac{d\rho_s}{dt} = k_0(\rho_s - \rho_c) \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right), \quad (1)$$

где ρ_s , ρ_c — текущая и конечная плотность материала, t — время, T_s — температура, R — универсальная газовая постоянная. Углепластик содержал $\approx 35~\%$ (по массе) фенолформальдегидной смолы и $\approx 65~\%$ углеродной ткани.

В работе [2] анализировалось влияние скорости нагрева образца на температурные зависимости теплопроводности λ_s и удельной теплоемкости $c_{p,s}$ фенольного углепластика с массовым содержанием связующего \approx 42 %. Показано, что кривые $\lambda_s(T_s)$ и $c_{p,s}(T_s)$ с увеличени-

ем темпа нагрева dT_s/dt смещаются в область высоких температур, а неоднозначность в описании теплофизических свойств можно устранить, если использовать зависимости $\lambda_s(\rho_s)$ и $c_{p,s}(\rho_s)$, где ρ_s — текущая плотность материала из уравнения (1). Определены термокинетические константы реакции пиролиза: $E=83~\mathrm{кДж/моль},~k_0=7.1\cdot10^4~\mathrm{c}^{-1},~\mathrm{тепловой}$ эффект $Q=3.35\cdot10^5~\mathrm{Дж/кг}.$

В работе [3] проведено исследование влияния соотношения компонентов в композиционном материале на теплофизические характеристики, поля температур и унос массы теплозащитного покрытия при обтекании потоком высокоэнтальпийного газа. Рассматривались материалы, содержащие ≈ 35 и ≈ 42 % полимерного связующего. На основе проведенных измерений и расчетов сделан вывод о том, что увеличение содержания углеродных волокон в композиции неоднозначно влияет на унос массы вследствие изменения теплофизических параметров, увеличения зон прогрева и разрушения. Процесс термического разложения описывался уравнением химической кинетики (1). Было показано, что при моделировании пиролиза для адекватного описания характеристик разрушения теплозащитного покрытия в уравнении (1) необходимо использовать зависимость плотности коксового остатка от температуры $\rho_c(T_s)$. Зависимость $\rho_c(T_s) =$ $M_c(T_s)/V_c(T_s)$ определялась путем длительной выдержки образцов углепластика до полного прекращения потери массы при различных температурах (здесь T_s — температура прогрева материала; $M_c(T_s)$ и $V_c(T_s)$ — масса и объем образца после завершения отжига при заданной температуре).

Кинетические параметры реакции термической деструкции угленаполненной композиции в приближении многостадийного процесса термического разложения изучались в работе [4]. Методом термогравиметрического анализа были проведены измерения потери массы углепластика, содержащего ≈35 % связующего, а также составляющих его компонентов. Установлено, что унос массы композиции зависит от процессов пиролиза, протекающих при повышенных температурах как в полимерном материале, так и в углеродных волокнах. При моделировании считалось, что термическое разрушение углепластика происходит по схеме последовательно-параллельных реакций [4]. Система уравнений сохранения массы записывалась в виде

$$\frac{dM_{i,j}}{dt} = -M_{i,j}k_{i,j} + \alpha_{i,j-1}M_{i,j-1}k_{i,j-1}, \quad (2)$$

где $M_{i,j}$ — относительная текущая масса реагирующего вещества; $i=1,\,2,\,3$ — номер реагирующего компонента; $j=1,\ldots,N_i$ — номер стадии разложения $(N_1=4$ для $i=1;\,N_2=4$ для $i=2;\,N_3=5$ для $i=3);\,\alpha_{i,j-1}$ — относительное массовое содержание конденсированных продуктов после завершения отдельной стадии реакции $(\alpha_{i,0}=0,\,k_{i,N_i}=0);\,$ в начальный момент времени $M_{i,1}=\varphi_i,\,M_{i,j}=0$ при $j=2,\ldots,N_i;\,k_{i,j}=k_{0,i,j}\exp[-E_{i,j}/RT_s]$ — скорости реакций при образовании промежуточных продуктов; φ_i — массовая доля полимерного связующего в композиционном материале в исходном состоянии. Коксовый остаток композиции определялся как сумма конечных твердых продуктов реакции компонентов.

По результатам испытаний были определены кинетические параметры $(k_{0,i,j}, E_{i,j}, \alpha_{i,j})$ каждой стадии разложения компонентов (см. табл. 1). Предполагалось, что углеродная ткань (УТК) состоит из инертной (УВ) и химически активной (УТА) частей, а фенолформальдегидное связующее (ФФС) — из отвержденной смолы (ФС) и избытка отвердителя (ФФЖ), остающегося в массе материала после завершения технологического цикла.

В настоящей работе проведено исследование термического разложения композиционных материалов с различным содержанием фенолформальдегидной смолы и углеродной ткани. Цель работы — обобщить полученные данные по кинетике разложения составляющих композицию компонентов для прогнозирования уноса массы теплозащитных покрытий в зависимости от массового соотношения полимерного связующего и тугоплавкого наполнителя.

Испытания образцов проводились на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдеи (МОМ, Венгрия). Следует отметить, что проведение испытаний на дериватографе связано с существенными ограничениями на скорость нагрева. Это вызвано возможным искажением экспериментальной информации при регистрации потери массы из-за неравномерного прогрева и различной интенсивности протекания реакции термического разложения по толщине исследуемого образца [4–6]. В работе [4], в частности, было показано, что для получения достоверной количественной информации при проведении термогравиметрического

Материал	Компонент	i, j	$k_{0,i,j}, \mathrm{c}^{-1}$	$E_{i,j}$, кДж/моль	$lpha_{i,j}$							
		1, 1	$8.3\cdot 10^5$	83	0,560							
УТК	УТА (3,0 %)	1, 2	$9.8\cdot10^3$	83	$0,\!430$							
		1, 3	$5.6\cdot10^2$	83	0,780							
	УВ (97,0 %)	_	_	_								
ΦФС		2, 1	$2.5\cdot 10^3$	45	$0,\!350$							
	$\Phi\Phi$ Ж (5,50 %)	2, 2	$1{,}7\cdot10^2$	45	0,150							
		2, 3	$5.6\cdot10^{1}$	45	0							
		3, 1	$3,1\cdot 10^4$	83	0,978							
	Φ C (94,50 %)	3, 2	$2,2\cdot 10^3$	83	0,890							
		3, 3	$4.5\cdot 10^2$	83	0,840							
		3, 4	$5.0\cdot 10^{1}$	83	0,934							

 ${\rm T\,a\,6\,\pi m\, \mu\,a\,\,1}$ Термокинетические константы реакции термического разложения материалов композиции ($dT_s/dt=5.0\,$ K/мин)

эксперимента характерный радиус цилиндрического образца R_s в зависимости от температуры T_s , скорости нагрева dT_s/dt , начального значения температуропроводности $a_s = \lambda_s/\rho_s c_{p,s}$ и ожидаемой энергии активации термического разложения может быть определен по формуле

$$R_s = \sqrt{-\frac{4a_s}{dT_s/dt}} \frac{\operatorname{Ar}^{-1} \ln(1-\varepsilon)}{1 + \operatorname{Ar}^{-1} \ln(1-\varepsilon)} T_s,$$

где ${\rm Ar}=E/RT_s$ — критерий химико-кинетического подобия (число Аррениуса), $\varepsilon=[Z(0,t)-Z(R_s,t)]/Z(0,t)$ — относительная погрешность искажения экспериментальной информации, $Z(R_s,t)=(dM_s/dt)/(M_s-M_c)$, M_s — текущая масса образца, M_c — масса коксового остатка, dM_s/dt — скорость потери массы образца, $R=8,31~{\rm Дж/(моль\cdot K)}$ — универсальная газовая постоянная.

Оценки характерного размера образцов с учетом теплофизических характеристик материалов из [3] показали, что при $dT_s/dt=10~{\rm K/muh},~E\approx83~{\rm кДж/моль},~\varepsilon=0,03~{\rm радиус}$ исследуемых образцов не должен превышать значения $R_s=2,5~{\rm mm}.$ При проведении испытаний образцы помещались в кварцевые контейнеры с внутренним диаметром $\approx5~{\rm mm},$ внешним диаметром $\approx6~{\rm mm}.$ Нагрев осуществляли в среде инертного газа (азот) со скоростями $\approx2,5,$ 5,0 и 10,0 K/мин.

Для исследования процессов термического разложения материала при высоких скоростях нагрева (десятки и сотни градусов в секунду) использовались экспериментальная методика и установка высокоскоростного термического анализа, подробно описанные в работе [2]. Образцы из углепластика в виде цилиндра диаметром ≈2 мм, высотой ≈50 мм разогревались электрическим током в среде инертного газа. Скорость нагрева задавалась путем изменения напряжения, подаваемого на торцевые поверхности цилиндра. В процессе нагрева непрерывно измерялись потеря массы и температура образцов.

Характерные термограммы (изменение температуры T_s , относительной потери массы $\bar{M}_s = M_s/M_0$ (где M_0 — начальная масса образца), скорости потери массы dM_s/dt в зависимости от времени t) углефенольных композиций с массовым содержанием фенолформальдегидной смолы 42 % (УФК-1) и 35 % (УФК-2) показаны на рис. 1 и 2. Видно, что унос массы углепластика в инертной среде носит многостадийный характер и зависит от скорости нагрева dT_s/dt . При низких скоростях нагрева (см. рис. 1) в диапазоне температур 295 < $T_s < 550 \; {
m K} \; (0 < t < 38 \; {
m мин}) \; {
m вследствие} \; {
m uc}$ парения легколетучих компонентов, оставшихся в материале после завершения технологического цикла, углепластики УФК-1 и УФК-2 теряют ≈1 и ≈2 % массы соответственно. При $T_s \geqslant 550 \; {\rm K}$ изменение массы материала про-

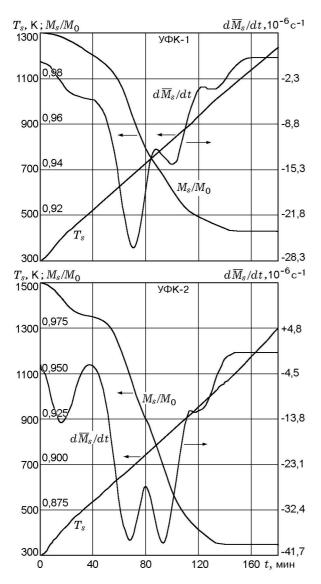


Рис. 1. Типичные дериватограммы записи температуры, относительной потери массы и скорости изменения массы образца при средней скорости нагрева $dT_s/dt=5~{
m K/muh}$

исходит в основном за счет термического разложения отвержденного полимерного связующего. При нагреве до предельной температуры $T_s \approx 1\,200$ K, достигаемой на дериватографе, общая потеря массы составляет $\approx 10~\%$ для композиции УФК-1 и $\approx 15~\%$ для композиции УФК-2.

С повышением скорости нагрева dT_s/dt характерные кривые потери массы $M_s(T_s)$ смещаются в высокотемпературную область. Из рис. 1 и 2 видно, что максимальная скорость потери массы для композиции УФК-1 при $dT_s/dt \approx 5$ К/мин достигается при $T_s \approx 680$ K,

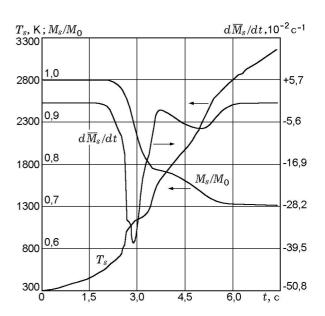


Рис. 2. Осциллограмма записи температуры, относительной потери массы и скорости изменения массы образца УФК-1 при средней скорости нагрева $dT_s/dt \approx 400~{\rm K/c}$

а при $dT_s/dt \approx 400~{\rm K/c}$ — при $T_s \approx 1\,100~{\rm K}$. Обращает на себя внимание тот факт, что с ростом скорости нагрева происходит более глубокое разложение углепластика. Выход газообразных продуктов разложения возрастает. Так, для УФК-1 при $T_s \approx 1\,200~{\rm K}$ увеличение скорости нагрева от ≈ 0.1 до $\approx 400~{\rm K/c}$ приводит к снижению массы коксового остатка почти в три раза.

Вероятной причиной такого поведения материала является возникновение термомеханических эффектов из-за различия коэффициентов термического расширения углеродных волокон и полимера, а также из-за резкого возрастания давления газов пиролиза в порах, образующихся при термическом разложении компонентов композиции. Такие процессы способствуют возникновению трещин в коксовом слое и появлению дополнительного количества открытых пор, по которым осуществляется транспорт газообразных продуктов разложения из объема к внешней поверхности теплозащитного материала. Это подтверждается результатами работ [1, 7], где при исследовании полимерных материалов с наполнителями на основе углеродных и кварцевых тканей было показано, что в некоторых условиях теплообмена теплозащитного покрытия с высокотемпературным газовым потоком возможны растрескивание и отрыв поверхностного слоя, т. е.

частичное механическое разрушение композиционного материала. Кроме того, экспериментально было установлено, что при достижении скорости нагрева $dT_s/dt \geqslant 2\,000$ K/с процесс термического разложения углепластиков носит взрывной характер, приводящий к разрушению образца (давление внутри пор достигает значения, превышающего предел прочности материала).

Для описания процесса пиролиза была использована математическая модель (2). По аналогии с [4] считалось, что термическое разложение углепластика протекает по схеме последовательно-параллельных реакций, а именно:

$$\begin{split} \mathrm{YTA}_{1,1} \to \mathrm{YTA}_{1,2} + \Gamma_{1,1}^{\uparrow} \to & \mathrm{YTA}_{1,3} + \\ & + \Gamma_{1,2}^{\uparrow} \to \mathrm{YTA}_{1,4} + \Gamma_{1,3}^{\uparrow}, \end{split}$$

$$\begin{split} \Phi \Phi \mathbb{M}_{2,1} &\to \Phi \Phi \mathbb{M}_{2,2} + \Gamma_{2,1}^{\uparrow} \to \Phi \Phi \mathbb{M}_{2,3} + \\ &\quad + \Gamma_{2,2}^{\uparrow} \to \Phi \Phi \mathbb{M}_{2,4} + \Gamma_{2,3}^{\uparrow}, \end{split}$$

$$\begin{split} \Phi C_{3,1} &\to \Phi C_{3,2} + \Gamma_{3,1}^{\uparrow} \to \Phi C_{3,3} + \\ &+ \Gamma_{3,2}^{\uparrow} \to \Phi C_{3,4} + \Gamma_{3,3}^{\uparrow} \to \Phi C_{3,5} + \Gamma_{3,4}^{\uparrow}, \end{split}$$

где $\Gamma_{i,j}^{\uparrow}$ — газообразные продукты деструкции; масса коксового остатка M_c определялась соотношением $M_c = \mathrm{YB} + \mathrm{YTA}_{1,4} + \Phi \Phi \mathrm{X}_{2,4} + \Phi \mathrm{C}_{3,5};$ индексы i,j соответствуют обозначениям в (2).

По экспериментальным данным рис. 1 из уравнений (2) находились коэффициенты $\alpha_{i,j}$, определяющие количество продуктов реакций разлагающегося материала, остающихся в твердой фазе. Такими веществами являются твердый коксовый остаток, не полностью разложившиеся компоненты исходного состава ($\Phi\Phi X$, ΨX) и газообразные продукты деструкции, остающиеся в закрытых порах материала.

При обработке результатов испытаний сохранялись значения термокинетических констант реакций (энергии активации $E_{i,j}$, частотного фактора $k_{0,i,j}$) отдельных стадий процесса пиролиза, приведенные в табл. 1. Массовое содержание составляющих композицию компонентов φ_i находилось с учетом соотношения углеродного наполнителя и полимерного связующего в материале из условия, что

углеродная ткань содержит до ≈ 3 % активного (способного к термическому разложению) вещества (УТА), фенолформальдегидная смола — до ≈ 5.5 % не полностью отвержденных продуктов (ФФЖ) (см. табл. 1) [4].

Анализ полученных результатов показал, что описание процесса пиролиза материалов с различным содержанием полимерного связующего может быть осуществлено с помощью системы уравнений (2) при заданных термокинетических константах $E_{i,j},\ k_{0,i,j}$ термического разложения компонентов композиции из табл. 1, если коэффициенты $\alpha_{i,j}$ представить в виде обобщенной эмпирической зависимости

$$\alpha_{i,j} = \alpha_{i,j}^* + A_{i,j} \exp[-B_{i,j}(\varphi - \varphi^*)^2],$$
 (3)

где $A_{i,j}$, $B_{i,j}$ и φ^* — эмпирические константы, зависящие от природы веществ, составляющих композицию, и технологии производства теплозащитного материала (обработка наполнителя специальными составами для повышения адгезии углеродных волокон к полимеру, режимы прессования, термостатирования и т. п.); φ — массовая доля отвержденного полимерного связующего (Φ C) ($0 \le \varphi \le 1$); $\alpha^*_{i,j}$ — коэффициенты, определяющие массовую долю продуктов реакций компонентов, остающихся в твердой фазе. Коэффициенты $A_{i,j}$, $B_{i,j}$, $\alpha^*_{i,j}$ и значения $\alpha_{i,j}$ для материалов УФК-1, УФК-2, рассчитанные по формуле (3), приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что с повышением массового содержания смолы в композиции возрастает выход коксового остатка (увеличиваются коэффициенты $\alpha_{i,j}$) при сохранении термокинетических параметров реакций $k_{0,i,j}, E_{i,j}$. По всей вероятности, это связано с увеличением содержания в продуктах реакций твердых веществ в виде частиц сажи и пироуглерода, отлагающихся на стенках пор. Такой процесс отмечался в работах [1, 7], где были проведены измерения газопроницаемости и пористости поверхностного слоя теплозащитных материалов, подвергнутых предварительному отжигу. Кроме того, для исследованных угленаполненных композиций при температурах прогрева выше ≈1100 К из-за термического расширения волокон углеродного наполнителя и ослабления связей между компонентами композиции вследствие пиролиза смолы увеличивается относительный объем образцов $\Delta V/V_0 = (V_0 - V)/V_0$ [3] (V_0 и V — объем образца в исходном состоянии и при температуре отжига T_s соответственно). Это приводит

 $\label{eq:1.2}$ Коэффициенты $lpha_{i,j}^*$, $lpha_{i,j}$, $A_{i,j}$, $B_{i,j}$ в зависимости от массовых долей компонентов в композиции и от скорости нагрева

Исходные компоненты		УФК-1 $(dT_s/dt \approx 5.0 \text{ K/мин})$		УФК-2 $(dT_s/dt \approx 5.0 \text{ K/мин})$		$\begin{array}{c} \text{Y}\Phi\text{K-1} \\ (dT_s/dt \approx 400 \text{ K/c}) \end{array}$		$A_{i,j},B_{i,j}$ при $arphi^*=0.400$		
Материал	i, j	$lpha_{i,j}^*$	$\varphi_i,\%$	$lpha_{i,j}$	$\varphi_i,\%$	$lpha_{i,j}$	$\varphi_i,\%$	$lpha_{i,j}$	$A_{i,j}$	$B_{i,j}$
УТА	1, 1	0,560	1,74	0,975	1,95	0,965	1,74	0	0,415	41,7
	1, 2	0,430		$0,\!550$		0,450		_	0,120	375,0
	1, 3	0,780		0,780		0,800			0,120	375,0
УВ	_	_	56,26	_	63,05	_	56,26	_	_	_
ФФЖ	2, 1	0,350	2,31	0,830	1,92	0,450	$2,\!31$	0	0,481	382,0
	2, 2	0,150		0,800		0,300			0,652	307,0
	2, 3	0,000		0,750		$0,\!250$			0,752	230,0
ΦС	3, 1	0,978	39,69	0,985	33,08	0,980	39,69	$0,\!590$	0,007	262,0
	3, 2	0,890		0,922		0,895		0,922	0,032	388,0
	3, 3	0,840		0,965		0,855		0,865	0,125	444,0
	3, 4	0,875		0,952		0,880		0,750	0,077	572,0

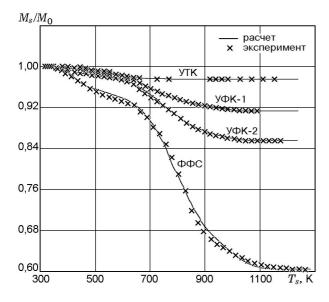


Рис. 3. Зависимости относительной потери массы образцов исследуемых материалов от температуры их нагрева при средней скорости нагрева $dT_s/dt \approx 5~{
m K/muh}$

к дополнительному возникновению открытых пор и возрастанию выхода газообразных продуктов деструкции материала, достигающего $\approx 30~\%$ начальной массы при $T_s \geqslant 3~000~\mathrm{K}$. Как и следовало ожидать, с увеличением скорости нагрева значения коэффициентов $\alpha_{i,j}$ уменьшаются (см. табл. 2).

На рис. 3 и 4 приведены экспериментальные и расчетные (полученные в результате решения прямой задачи) данные для композиций УФК-1, УФК-2 и составляющих их компонентов (УТК и ФФС). В расчетах были использованы термокинетические константы $E_{i,j},\ k_{0,i,j}$ из табл. 1 и коэффициенты $\alpha_{i,j}^*,\ \alpha_{i,j},\ \varphi^*$ из табл. 2. Видно, что результаты расчетов и экспериментов хорошо согласуются для всех исследованных материалов.

Полученные результаты по экспериментальному исследованию и моделированию термического разложения углепластиков позволяют сделать однозначный вывод о возможности прогнозирования их свойств в зависимости от количественного соотношения полимерного связующего и тугоплавкого наполнителя. С этой целью возможно использование единой кинетической схемы и модели (2) с термокинетическими константами разложения компонентов, входящих в композицию. Это дает возможность на начальном этапе конструкторских работ определить оптимальное содержание фенолформальдегидной смолы и углеродной ткани для создания теплозащитных покрытий с заданными характеристиками уноса массы при повышенных температурах. Использование такой технологии позволит значительно сократить затраты на разработку новых теплоза-

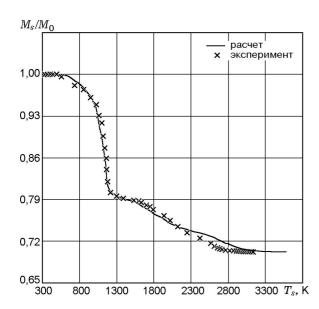


Рис. 4. Зависимость относительной потери массы образца УФК-1 от температуры нагрева при средней скорости нагрева $dT_s/dt \approx 400~{\rm K/c}$

щитных составов для эксплуатации в заранее заданных условиях теплового воздействия.

Следует отметить, что результаты настоящей работы дают возможность с хорошей точностью предсказать поведение материалов в широком диапазоне температур при небольших скоростях нагрева. Это вызвано тем, что при интенсивных тепловых нагрузках возникновение термических напряжений может оказать влияние на характеристики уноса массы вследствие образования дополнительного количества открытых пор, способствующих транспорту газообразных продуктов разложения из глубины материала к поверхности. Возможность существования такого процесса отмечалась ранее в литературе и подтверждена вышеприведенными результатами (см. рис. 2, 4 и табл. 2). Влияние интенсивности потока тепла на термомеханические характеристики материалов в настоящей работе не рассматривалось. Однако полученные здесь данные могут быть успешно использованы для решения этой задачи.

Таким образом, проведено исследование теплозащитных материалов на основе фенолформальдегидной смолы и углеродной ткани с различным массовым содержанием веществ в композиции. Установлено, что процесс их термохимического разрушения может быть описан единой многостадийной кинетической схемой с заданными термокинетическими параметрами

реакций термического разложения входящих в композицию компонентов.

Прогнозирование уноса массы композиционных материалов при повышенных температурах может быть осуществлено по единой математической модели с учетом массового содержания входящих в композицию веществ. При этом необходимо учитывать индивидуальные особенности материала, зависящие от технологии его производства.

Показано, что увеличение скорости нагрева при одинаковой температуре образца приводит к повышению степени разложения вследствие термомеханических эффектов при сохранении термокинетических параметров (энергии активации $E_{i,j}$, частотного фактора $k_{0,i,j}$) протекающих в объеме образца реакций.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии создания композиционных теплозащитных материалов с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Шнайдер, Долтон, Рид.** Механическая эрозия обугливающегося материала при наземных испытаниях и в условиях спуска в атмосферу // Ракетная техника и космонавтика. 1986. Т. 6, № 1. С. 76–87.
- 2. **Несмелов В. В.** Влияние темпа нагрева на характеристики теплопереноса при термической деструкции фенольного углепластика // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 6. С. 53–58.
- 3. Зинченко В. И., Несмелов В. В., Якимов А. С., Костин Г. Ф. Влияние массовой доли связующего в теплозащитном покрытии на тепло- и массообмен при взаимодействии с высокоэнтальпийным газовым потоком // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 6. С. 48—55.
- 4. **Несмелов В. В., Гольдин В. Д., Костин Г. Ф.** Исследование и прогнозирование характеристик уноса массы теплозащитных материалов на основе угленаполненных композиций // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 3. С. 77–84.
- 5. **Коршак В. В.** Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
- 6. **Полежаев Ю. В., Юревич Ф. Б.** Тепловая защита. М.: Энергия, 1976.
- 7. Исаков Г. Н., Несмелов В. В., Касьянов Г. С. К вопросу о механизмах разрушения стеклопластиков в потоке высокоэнтальпийного газа // Механика сплошных сред. Механика жидкости и газа. Пермь: УНЦ АН СССР, 1980. С. 91–92.