

## О МЕХАНИЗМЕ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ ЛУЧИСТЫМ ТЕПЛОВЫМ ПОТОКОМ

Ю. А. Бувич, О. Е. Егоров, М. И. Якушин

(Москва)

Описаны эксперименты по разрушению некоторых полимеров в воздушной плазме безэлектродного высокочастотного разряда в условиях, когда лучистый поток тепла сравним по величине или превосходит конвективный тепловой поток. Приведено обоснование двух различных механизмов разрушения.

Анализ поведения различных термопластов в струе высокоэнтальпийного газа при совместном действии конвективного и лучистого тепловых потоков представляет значительный интерес для ряда приложений новой техники.

Эксперименты проводили на высокотемпературной газодинамической установке, в которой для нагрева газа используется высокочастотный безэлектродный разряд, по методике, описанной в [1]. Диаметр рабочей части струи составлял 35 мм, ее средняя скорость — 20 м/сек, в качестве рабочего газа использовали воздух при атмосферном давлении. Среднюю энтальпию газа определяли балансовым методом по замеренной мощности, вкладываемой в разряд, и расходу воздуха. Температуру струи измеряли спектрометрически, а также вычисляли по известной средней энтальпии. Оба метода дают значения  $T$  рабочей части струи в пределах 10 000—11 000° К.

Полный тепловой поток к лобовой поверхности исследуемых образцов составлял в описываемых опытах 1—1,2 квт/см<sup>2</sup>. При этом поток, измеряемый медным проточным калориметром с полированной поверхностью, несколько превосходящий конвективный тепловой поток, был равен всего 0,4—0,5 квт/см<sup>2</sup>. Лучистый поток тепла (толщина излучающего слоя плазмы составляла 180 мм) измеряли радиационным термоэлементом, снабженным специальной системой для прокачки инертного газа (аргона) через световод. Последнее предотвращало поглощение ультрафиолетового излучения в световоде, а кроме того, вместе с водяным охлаждением способствовало тепловой защите термоэлемента. О величине лучистого потока судили также по увеличению теплового потока к проточному калориметру при некотором изменении отражательной системы установки, препятствующей рассеянию лучистой энергии в окружающую среду (таким путем удавалось увеличить тепловой поток к медному калориметру примерно на 50%), а также по величине потока к такому же калориметру, на поверхность которого вакуумным напылением была нанесена тонкая алюминиевая пленка, лучше отражающая в ультрафиолетовой области спектра. Все эти эксперименты привели к выводу, что лучистый тепловой поток составляет 60—70% в полном потоке тепла к лобовой поверхности образцов.

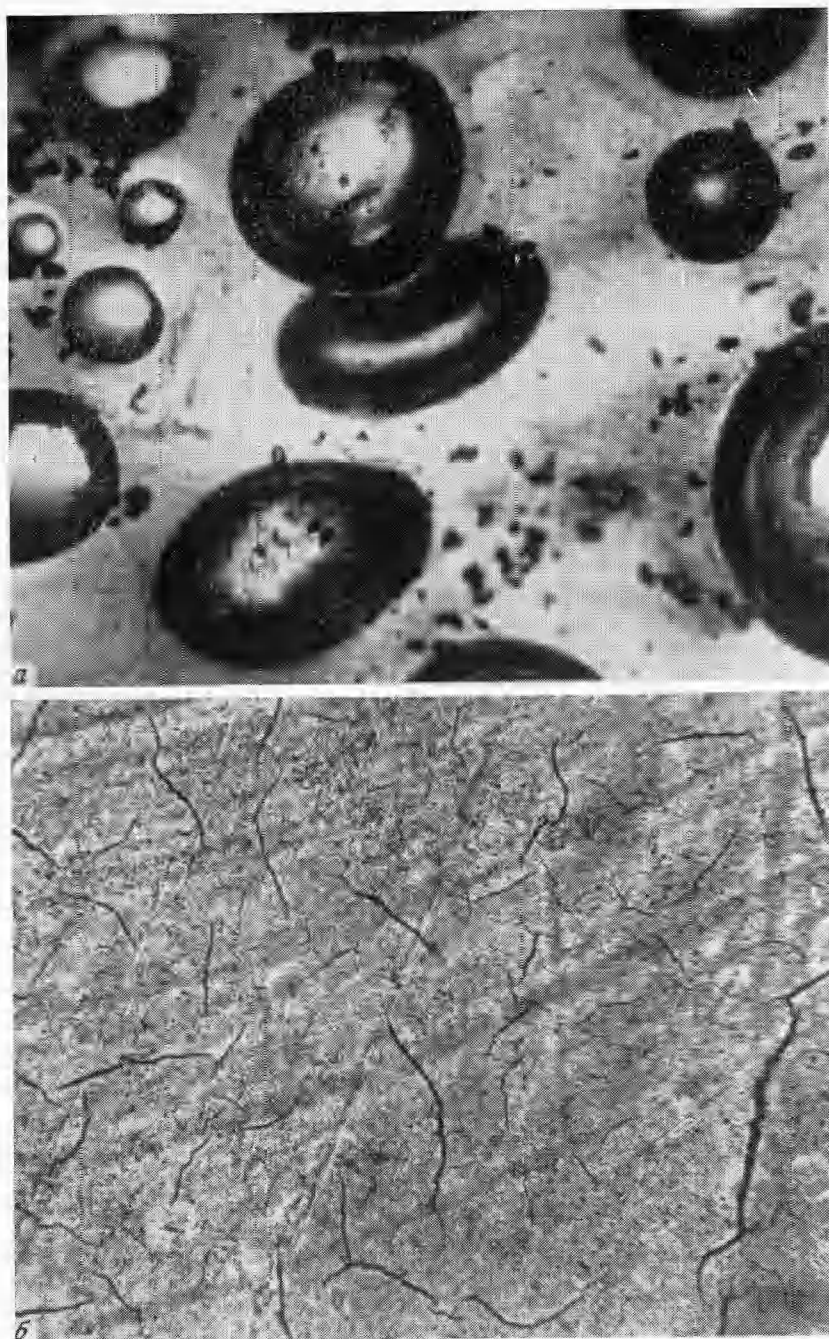
Исследованию подвергали цилиндрические образцы диаметром от 12 до 30 мм двух форм: с плоским торцом и сферической головкой, радиус которой был равен радиусу цилиндрической части образца. Конвективный тепловой поток к лобовой поверхности образцов второго типа был, в зависимости от диаметра образца, в 1,5—2,5 раза выше, чем к образцам первого типа (цифры, приведенные выше, относятся к образцам с плоским торцом). Последнее хорошо коррелирует с эмпирическими зависимостями, известными в литературе (см., например, [2,3]). На лучистый поток тепла изменение формы носовой части образцов практически не влияло<sup>1</sup>. Отметим что через некоторое время после начала опытов с образцами первого типа их форма приближалась к форме образцов второго типа, о чем можно было судить как визуально, так и по совпадению скоростей уноса массы.

В динамике процесс разрушения регистрировали одновременно двумя кинокамерами: одну из них (скорость съемки 1 кадр/сек, масштаб 1 : 1) использовали для последующего определения скорости уноса массы, вторую (96 кадров/сек, масштаб 2 : 1) — для анализа детальных особенностей разрушения носовой части образца. Использовали инфракрасные пленки, сенсibilизированные в узких спектральных диапазонах (Агфа — Инфрарапид 750 и т. д.), а также цветную пленку ДС-5.

Поверхности образцов после испытаний просматривали под микроскопом и фотографировали с увеличением в 8—12 раз, что позволило выделять наиболее интересные участки на образцах, из которых вырезали как объемные, так и поверхностные шлифы пленочного типа. Эти шлифы просматривали в проходящем свете и фотографировали на универсальном микроскопе Nu с увеличением в 50—250 раз.

Результаты экспериментов позволяют говорить о двух различных типах разрушения полимеров в плазменной струе. Первый тип разрушения, характерный, например, для оргстекла и полистирола, сопровождается бурным пиролизом с выделением газообразных продуктов во всей толще прогретого материала и на его поверхности, что при-

<sup>1</sup> Об аналогичных результатах сообщалось в докладе Н. А. Анфимова и В. П. Шарипа «Расчет течения излучающего газа в ударном слое» на III Всесоюз. съезде по теор. и прикл. механ. М., 1968.

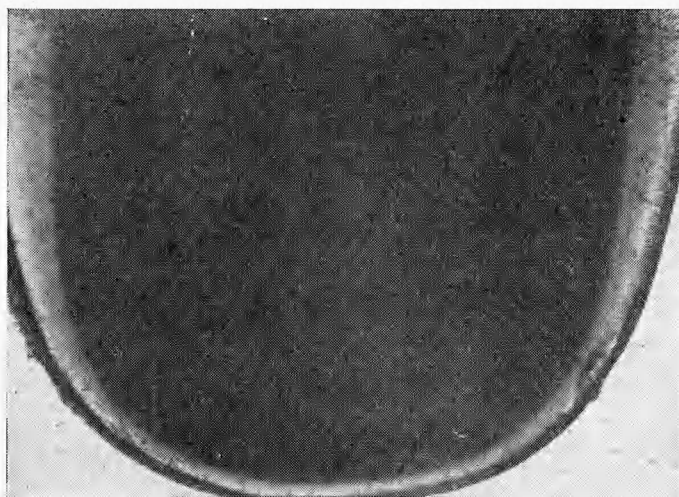


Фиг. 1 а, б

водит к повсеместному образованию пузырей. Фотография участка лобовой поверхности полистирола, подвергнутого воздействию плазменной струи, приведена на фиг. 1, а. Хорошо видны поверхностные пузыри, диаметр которых достигает 0,5 мм и выше. Образование пузырей сопровождается выделением на их стенках твердых продуктов пиролиза, в первую очередь, углерода, и горением этих продуктов. Углеродный налет также хорошо заметен на фиг. 1, а. Аналогичная картина разрушения характерна для оргстекла, когда наблюдается еще более интенсивное пузырение, а сами пузыри не-

сколько крупнее. Не вызывает сомнений, что основной механизм такого разрушения и образования пузырей заключается в разложении исходного материала за счет энергии тепловых флуктуаций независимо от способа подвода тепла — лучистого или конвективного. Действительно, пузыри образуются как на лобовой поверхности, где основную роль играет лучистый поток тепла, так и на боковой поверхности материала, где доминирует конвективный или молекулярный поток.

Второй механизм разрушения характерен для фторопласта (тефлона), полиэтилена, полипропилена и ряда более сложных материалов на основе этих полимеров. При термическом разложении указанных материалов на их поверхности образуется тонкий слой с повышенным содержанием углерода (см., например, [1], где предложена простейшая модель этого явления). Толщина такого слоя максимальна на боковой поверхности образцов полиэтилена и полипропилена, где она достигает нескольких десятков микрон, и минимальна на поверхности образцов фторопласта, причем на лобовой поверхности последних образцов углерод вообще не выступает. Однако лобовая поверхность образцов фторопласта оказывается покрытой сетью мелких трещин, длиной порядка сотен микрон и толщиной от 10 мк и ниже (фиг. 1, б). Стенки трещин, проникающих вглубь на 0.1—0.3 мм, также покрыты углеродным налетом. На боковой поверхности образцов такие трещины отсутствуют.

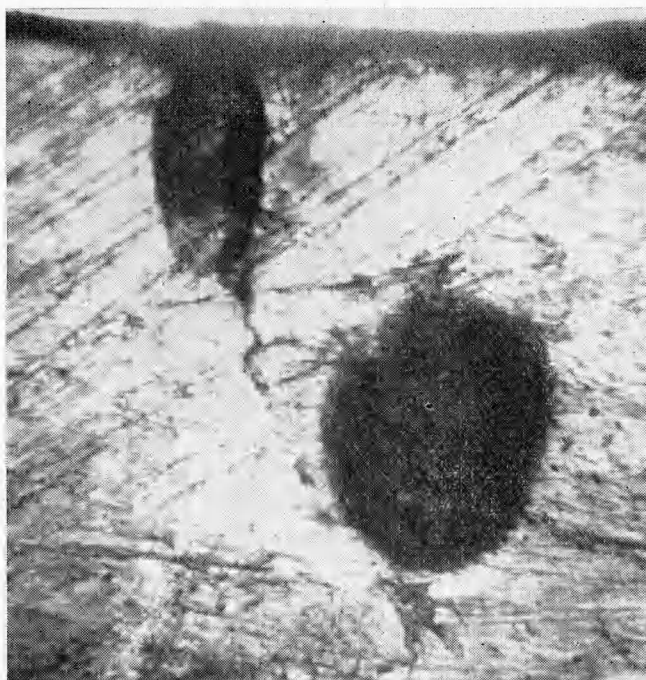


Фиг. 2

Объемные свойства полимеров, разрушающихся по второму типу, остаются практически неизменными. Однако непосредственно под углеродным слоем наблюдается тонкий слой полимера с существенно измененными объемными свойствами. Фотография пленочного шлифа, вырезанного из образца фторопласта, в проходящем свете приведена на фиг. 2. Внешний темный ореол на фиг. 2 соответствует углеродному слою (на боковой поверхности), а также торцевой поверхности шлифа, сфотографированной под острым углом. Видно, что под углеродным слоем находится слой, значительно более прозрачный, чем исходный полимер; толщина этого слоя у лобовой поверхности равна 0.3 мм, а вблизи боковой поверхности достигает 1.5—2 мм. По-видимому, происхождение этого слоя связано с тепловой деструкцией полимера как на уровне квазикристаллических образований, так и на молекулярном уровне, причем наблюдается весьма четкий фронт деструкции. Уменьшение толщины деструкционного слоя у лобовой поверхности объясняется, очевидно, повышенным уносом массы с этой части поверхности. Деструкционные слои того же типа, но более близкие по оптическим свойствам к исходному материалу, наблюдались и на образцах других полимеров, подвергнутых воздействию плазмы.

Анализ шлифов, вырезанных из деструкционного слоя фторопласта, показывает, что у боковой поверхности образцов этот слой весьма однороден. Отсутствие там каких-либо полостей или пузырей, заполненных газообразными продуктами пиролиза, так же как и отсутствие трещин свидетельствует в пользу представлений о том, что энергия тепловых флуктуаций оказывается недостаточной для разрыва внутримолекулярных связей в полимере, т. е. собственно пиролиза, так что разложение и унос массы фторопласта (а также полиэтилена и ряда других полимеров) протекают по чисто гетерогенному механизму в соответствии с экспериментальными данными работы [4] и моделью [1].

Напротив, в областях деструкционного слоя, примыкающих к лобовой поверхности, имеются многочисленные полости, заполненные газами и соединенные между собой и с внешней поверхностью слоя системой мелких трещин (см. фото шлифа на фиг. 3). Концентрация этих полостей и трещин резко падает при переходе от лобовой поверхности к боковой; максимальное число полостей наблюдается в области деструкционного слоя, примыкающей к его внутренней границе с неизменным материалом, однако трещины через эту границу не распространяются. Образование таких полостей вблизи лобовой и их отсутствие у боковой поверхности было характерно и для других исследованных полимеров (см., например, фото пузыря в деструкционном слое полиэтилена в [1]). В полимерах, на поверхности которых при разрушении образуется пленка расплава, трещины наблюдаются лишь в углеродном, но не деструкционном слое. Для примера на фиг. 4 приведена фотография такой трещины в полиэтилене; толщина углеродного слоя на фиг. 4 составляет примерно 50 мк.



Фиг. 3

Киносъемка показала, что указанные трещины образуются в самом процессе абляции, но отнюдь не при остывании испытанного образца. Поэтому представляется естественным связать появление трещин с расклинивающим действием нагретых газов, находящихся в полостях под высоким давлением<sup>1</sup>. Аналогичный механизм был предложен в [5] при анализе разрушения прозрачных полимеров лазерным лучом. Такая модель образования трещин подтверждается цветной киносъемкой образцов фторопласта непосредственно после выключения разряда. На кадрах, фиксирующих остывающие образцы, в течение примерно 0.1 сек после выключения наблюдаются случайные выбросы раскаленных газов из трещин, длительность которых имеет порядок сотых долей секунды. Трещины на лобовой поверхности образцов играют существенную роль в полном уносе массы разрушающегося материала, так как они облегчают его механическое разрушение — выкалывание кусочков материала и вынос их в обтекающий поток, а тем самым уменьшают основную практическую характеристику теплозащитного материала — его эффективную энтальпию. Этот процесс выкалывания был неоднократно зарегистрирован на кинофильмах абляции разных материалов, в том числе фторопласта и полиэтилена.

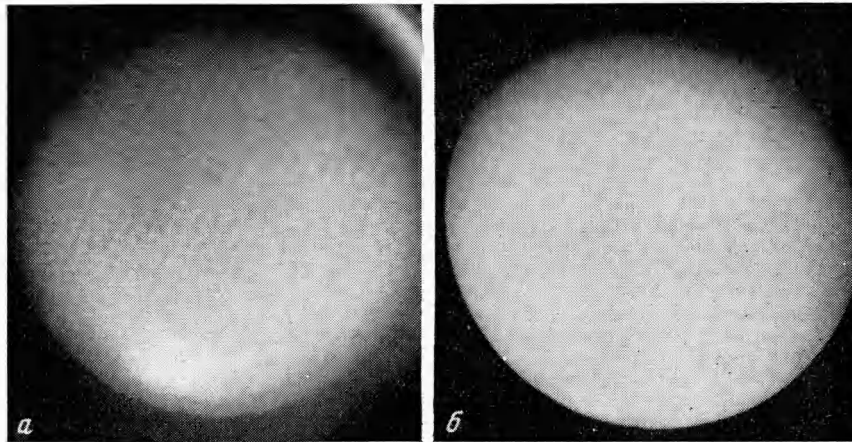
<sup>1</sup> Отметим, что на образцах полиэтилена трещины углеродного слоя наблюдались и на боковой поверхности. Это связано с высокой теплопроводностью этого слоя и протеканием гетерогенного разложения и образования газов на границе углеродного слоя с деструкционным.



Общая толщина углеродного и деструкционного слоев при совместном действии лучистого и конвективного тепловых потоков оказывается, таким образом, значительно выше толщины слоя существенного падения температуры при воздействии одного конвективного потока на эти же материалы, имеющей порядок сотых долей миллиметра [4]. Это свидетельствует, что истинные градиенты температуры в приповерхностной области в рассматриваемом случае ниже градиентов, измеренных в [4]; последнее может быть объяснено увеличением эффективной теплопроводности в материале



Фиг. 4



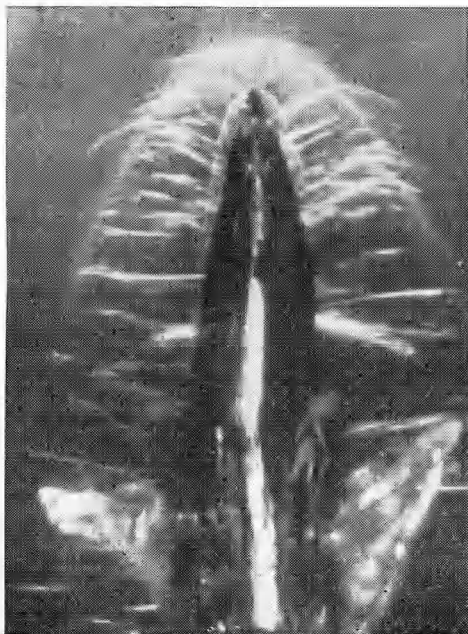
Фиг. 5

за счет поглощения лучистой энергии в глубине полупрозрачного материала, а не непосредственно на его поверхности. Вопрос о взаимодействии приповерхностного слоя полупрозрачного тела с излучением в связи с задачами об абляции был теоретически рассмотрен, например, в [6,7], где было показано, что такое поглощение может повести даже к изменению знака градиента температуры.

Однако влияние лучистого потока в рассматриваемых опытах не ограничивается простым увеличением эффективной теплопроводности. Результаты этих опытов

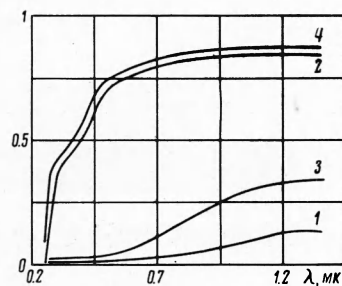
убедительно свидетельствуют, что наличие лучистого потока существенно изменяет сам механизм разрушения по сравнению с ситуациями, когда имеется только конвективный поток тепла. Действительно, из предыдущего следует, что тепловые флуктуации сами по себе не способны вызвать разложение в объеме фторопласта или полиэтилена. С другой стороны, энергии квантов ультрафиолетового излучения плазмы оказывается вполне достаточно для разрыва ряда химических связей в полимере и выделения газообразных продуктов с образованием полостей и трещин. Поэтому естественно считать, что возникновение полостей и образование трещин связано именно с лучистой компонентой полного теплового потока. Прямое экспериментальное доказательство этого утверждения представлено на фиг. 5, где изображены лобовые поверхности образцов фторопласта, испытанных при одном и том же значении полного теплового потока на установке, описанной выше (а), и установке электродугового нагрева (б), когда лучистый поток составлял лишь около 5% полного. В отличие от образца фиг. 5, а, на фиг. 5, б никаких трещин не видно. Детальное микроскопическое исследование шлифов также подтверждает вывод об отсутствии полостей и трещин в деструкционном слое образца, подвергнутого действию только конвективного потока тепла.

Спектральные кривые доли пропускания лучистой энергии пленками фторопласта (кривая 1) и полиэтилена (кривая 2), имеющими толщину 0,3 мм при температуре 20° С приведены на фиг. 6. С увеличением температуры оптические свойства этих полимеров значительно изменяются в сторону увеличения прозрачности. Например, при нагреве до ~400° С тефлоновая пленка резко осветляется и становится весьма прозрачной, но при остывании она снова мутнеет. Кривая пропускания такой пленки, нагретой до 400° С, а затем охлажденной в естественных условиях, приведена тоже на фиг. 6 (кривая 3). Для сравнения там же приведена кривая пропускания полиэтиленовой пленки, нагретой до 100° С и затем естественно охлажденной (кривая 4). К сожалению, ввиду отсутствия соответствующей аппаратуры, кривые пропускания горячих полимерных пленок получить не удалось. Однако имеющиеся данные позволяют полагать, что такие кривые должны лежать значительно выше кривых фиг. 6, полученных на спектрометрах СФ-4 и Перкин-Элмер 402, особенно в коротковолновой части спектра. Отметим, что уменьшение поглощения ультрафиолета с увеличением температуры позволяет объяснить, почему максимальное количество полостей образуется вблизи фронта деструкции.



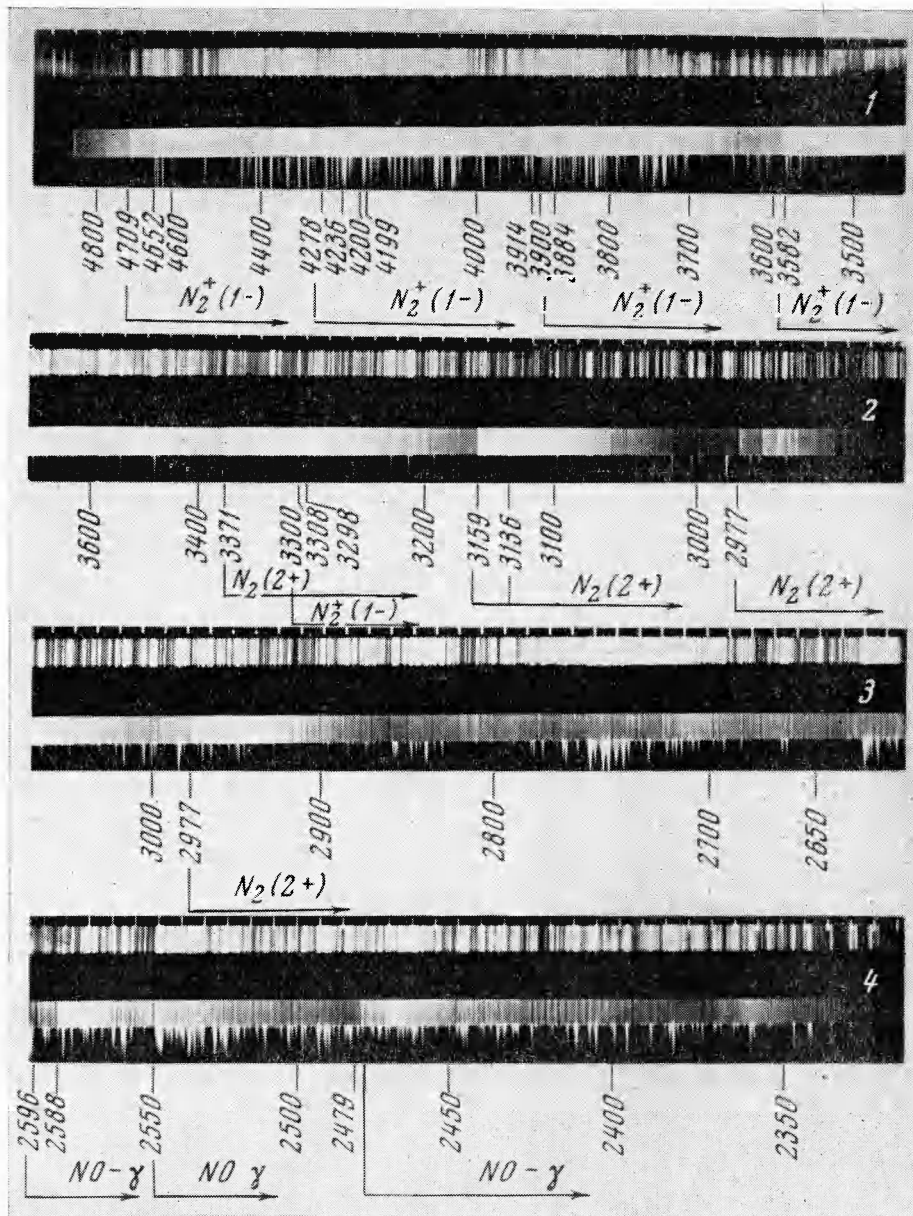
Фиг. 7

для инициирования реакции разложения, в деструкционном слое имеется система микрокаверн, во многом аналогичных полостям, образующимся при абляции, и тонких трещин, проходящих через некоторые из этих каверн. Анализ шлифов показывает, что эти трещины имеют форму неправильных каналов. В дальнейшем на базе



Фиг. 6

Параллельно на установке Лунд-100 были поставлены опыты по прожогу полимеров лучом инфракрасного лазера ( $\lambda = 10,5 \text{ мк}$ ), сфокусированным на поверхности образца. Во всех случаях наблюдается отчетливый слой деструкции. Однако газовые полости и трещины в полимерах, которые в струе плазмы разрушаются по второму типу, не возникали. Это связано, очевидно, с тем, что энергии тепловых флуктуаций, а также энергии инфракрасных квантов недостаточно для разрыва химических связей в таких материалах. Напротив, при прожоге оргстекла (фиг. 7) и полистирола, когда тепловых возмущений или инфракрасных квантов достаточно



Фиг. 8

таких каналов образуются большие дискообразные трещины, которые также заметны на фиг. 7. По-видимому, и при разрушении лазерным лучом существен прежний механизм, связанный с поглощением лучистой энергии в относительно прозрачном деструкционном слое и, особенно, на фронте деструкции.

Отмеченный механизм объемного разрушения термопластиков лучистым потоком имеет значение для приложений. Поэтому исследование как самого этого механизма, так и спектрального состава плазмы и оптических свойств пограничного слоя и разогретых полупрозрачных материалов представляет несомненный интерес. Спектр использованной воздушной плазмы, полученный на спектрографах ИСП-30, представлен на фиг. 8. У кантов спектра обозначены важнейшие серии линий.

В заключение авторы благодарят Л. М. Сафонова и В. А. Порозова за содействие при проведении экспериментов на установках с электродуговым подогревом и Лунд-100.

В. М. Николаева, Ю. А. Пластинина и Г. Ф. Сипачева — за помощь в обработке спектра воздушной плазмы. Авторы признательны также А. А. Миловидову за качественную киносъемку.

Поступила 10 III 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Буевич Ю. А., Якушин М. И. Некоторые особенности термического разрушения разлагающихся материалов. ПМТФ, 1968, № 1.
2. Boison J. C., Gurtiss H. A. Experimental Investigation of Blunt Bodies Stagnation Point Velocity Gradient. ARS J., 1959, No. 2.
3. Marvin J. G., Pope R. V. Laminar Convective Heating and Ablation in the Mars Atmosphere. AIAA J., 1967, vol. 5, No. 2.
4. Хенст Ф. Л. Измерения поверхностной температуры аблирующих теплозащитных материалов спутников и ракет. «Измерения температур в объектах новой техники», «Мир», 1965.
5. Баренблатт Г. И., Райзер Ю. П., Всеволодов Н. Н., Пилипечки Н. Ф., Миркин Л. И. О разрушении прозрачных материалов под действием лазерного излучения. Возникновение газовых пузырьков и расклинивание трещин газовым давлением. Письма ЖЭТФ, 1967, т. 5, No. 3.
6. Kadanoff L. P. Radiative Transport Within an Ablating Body. Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs, J. Heat Transf., ser C, 1961, vol. 83, No. 2.
7. Boehringer J. C., Spindler R. J. Radiant Heating of Semitransparent Materials. AIAA J., 1963, vol. 1, No. 1.

### К ТЕОРИИ ТЕПЛОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНЫ ГОРЕНИЯ ПОРОХА С КОНТАКТОМ ПОРОХ — МЕТАЛЛ

С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев

(Москва)

В работе [1] предложен метод экспериментального изучения условий погасания пороха, использующий для создания в зоне горения условий погасания тепловое взаимодействие фронта горения с контактом металл — порох (метод «замораживания» зоны горения). В эксперименте проводилось сжигание цилиндрического, с бронированной плексигласом боковой поверхностью, образца пороха, установленного на массивной медной пластине. Воспламенение пороха производилось на торцевой поверхности цилиндрического образца противоположной торцевой поверхности, контактирующей с металлом. В момент поджигания расстояние между зоной горения и поверхностью контакта металл — порох значительно превышает характерную толщину теплового слоя в порохе, поэтому на начальном этапе горения охлаждающее действие металла (большая теплопроводность) практически не сказывается на процессе горения и вскоре после поджигания режим горения пороха становится весьма близким к стационарному. По мере приближения фронта горения к контакту металл — порох высокая теплопроводность металла оказывает все более сильное воздействие на условия в зоне горения. Теплопровод из зоны горения возрастает, градиент температуры на поверхности  $h$ -фазы увеличивается, режим горения становится нестационарным, скорость горения изменяется и на некотором расстоянии от контакта происходит погасание. При этом на медной пластине остается слой несгоревшего пороха, толщина которого зависит от начальной температуры пороха и от давления газа в объеме, где проводится сжигание. В серии экспериментов, выполненных с образцами пороха, имеющими одинаковую начальную температуру, было установлено, что зависимость толщины несгоревшего слоя пороха от давления может быть описана формулой

$$\ln h = A - \nu \ln p \quad (1)$$

Здесь  $h$  — толщина порохового остатка,  $p$  — давление,  $A$  — экспериментальная константа,  $\nu$  — экспериментальная константа, равная показателю в степенной зависимости стационарной скорости горения от давления.

Ниже предлагается теоретическое обоснование полученной экспериментальной зависимости (1). Условия эксперимента таковы, что распространение фронта горения по пороху можно с большой точностью считать одномерным. Идеализированная картина взаимного расположения фронта горения и контакта металл — порох схематически показана на фигуре. Фронт горения перемещается со стороны положительных значений  $x$ . Поверхность контакта металл — порох совпадает с плоскос-

