

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ КОКСА ОБУГЛИВАЮЩЕГОСЯ РЕЗИНОПОДОБНОГО ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА

УДК 536.46

Г. В. Кузнецов

НИИ прикладной математики и механики, 634050 Томск

Приводятся результаты экспериментального определения прочности кокса типичного обугливающегося резиноподобного теплозащитного материала. На основании расчетного исследования с использованием полученных экспериментальных данных выделена область температур, соответствующая зоне наименьшей прочности кокса обугливающимся полимерных материалов. Выделены режимы термохимического и термомеханического разрушений. Установлен механизм разрушения кокса обугливающимся резиноподобных материалов.

Создание математического аппарата для прогнозирования возможности возникновения пожаров и масштабов их распространения, а также способов эффективного предотвращения, блокирования и тушения пожаров является актуальной научно-технической задачей. Созданные в настоящее время математические модели лесных пожаров [1] позволяют решать комплекс сложных задач по анализу закономерности возникновения и распространения таких пожаров. Но реализация моделей [1] возможна при наличии информации о теплофизических, термокинетических и физико-механических характеристиках горючих материалов.

Наименее изученным из основных физических и химических процессов, протекающих при горении как гомогенных, так и гетерогенных твердых топлив, является, вероятно, диспергирование конденсированной фазы. Возможности теоретического анализа этого процесса на базе известных моделей [2] ограничены в связи с отсутствием данных о параметрах, характеризующих прочность сцепления между собой частичек (фрагментов) топлив в реакционной зоне конденсированной фазы (к-фазы).

Для защиты объектов жизнеобеспечения от лесных пожаров применяются резиноподобные теплозащитные материалы (ТЗМ). При анализе закономерностей высокотемпературного разрушения обугливающихся ТЗМ наряду с моделями термохимических процессов [3] используются, как правило, различные упрощенные подходы. Так, например, для описания режимов термомеханического уноса кокса ТЗМ, поскольку нет информации о прочности сцепления частиц конденсированных продуктов термического разложения как между собой, так и с исходным материалом, в [3] вводится «коэффициент диспергирования».

В литературе отсутствуют экспериментальные данные по прочности твердых топлив в реакционной зоне к-фазы в процессе горения.

В то же время, как известно [3], в качестве связующего и в гетерогенных твердых топливах, и в резиноподобных ТЗМ используются различные каучуки. Конденсированные продукты термического разложения этих полимеров составляют основу кокса, образуя-

шегося при термическом разложении ТЗМ. При горении гетерогенных топлив конденсированные продукты термического разложения полимерного связующего сгорают в основном при химическом взаимодействии с газообразным окислителем в зоне горения, и только очень незначительная их часть выходит за пределы этой зоны.

В целом монолитность к-фазы горящего топлива обеспечивается на всех стадиях горения присутствием связующего, который по мере роста температуры превращается в смесь газообразных и конденсированных продуктов реакции термического разложения.

Наличие общего компонента в составе резиноподобных ТЗМ и гетерогенных твердых топлив создает предпосылки для оценки сил сцепления частиц реагирующего слоя к-фазы топлив по данным о прочности кокса ТЗМ на каучуковой основе.

Цель данной работы заключалась в экспериментальном определении предела прочности кокса типичного резиноподобного обугливающегося теплозащитного материала (σ_*).

Установление численного значения этого параметра возможно при механическом нагружении кокса ТЗМ (обугленного слоя), если известны величина приложенной силы и площадь нагружения. Экспериментальная проверка возможных способов приложения механической нагрузки к образцу материала показала следующее. Использование любых контактных способов, когда с помощью каких-либо захватов часть кокса механически нагружается в заданный момент времени, приводит к разрушению кокса в момент приложения нагрузки без регистрации ее значения. Если нагрузка приложена к образцу до начала эксперимента [4], процесс термического разложения исходного ТЗМ протекает в условиях растяжения (или сжатия) образца, что приводит к неконтролируемому изменению площади приложения нагрузки и соответственно к большим погрешностям в определении σ_* , значительно превышающим допустимый диапазон. При нагреве предварительно нагруженного образца эластичного резиноподобного ТЗМ происходит столь значительное удлинение последнего (до 1000 %), что проведение корректного эксперимента по методике [4], использовавшейся при исследовании армированных материалов, становится невозможным.

Кроме того, серия предварительных экспериментов по методике [4] показала, что длительный нагрев резиноподобных ТЗМ при относительно низких тепловых потоках к поверхности образца ($q < 10^5$ Вт/м²) приводит к растрескиванию тонкого слоя кокса в результате деформации непрококсавшейся части образца, нагретой до 350–400 К. При этом нельзя оценить значения напряжений, вызывающих разрушение кокса.

Анализ результатов описанных выше экспериментов показывает, что для определения прочности кокса обугливающихся резиноподобных ТЗМ перспективной может быть методика, в основе которой лежит использование высокотемпературного газового потока в качестве источника не только тепловой, но и механической нагрузки на образец ТЗМ.

На экспериментальной установке, описанной в [5], проведены исследования типичного резиноподобного ТЗМ, в состав которого входят следующие компоненты: фенолформальдегидная смола — 14,5 %; бутадииенитрильный каучук — 57,6 %; диатомит — 17,3 %; технологические добавки — 10,4 %. Эксперименты проведены в потоке продуктов сгорания ацетилена в кислороде с температурой $T_e \cong 2300$ К при скорости $v \cong 77$ м/с и давлении $p = 0,1$ МПа. Установлено, что кокс сохранялся без разрушения в течение всех экспериментов, длительность которых достигала 40 с. При этом толщина кокса достигала 8 мм. Расчет величины касательных напряжений трения τ по известным зависимостям [6] показал, что $\tau = 16 \pm 4$ Па при указанных выше значениях термогазодинамических параметров. Это значение τ может служить нижней оценкой уровня механических нагрузок, при которых кокс сохраняется на поверхности образца типичного обугливающегося

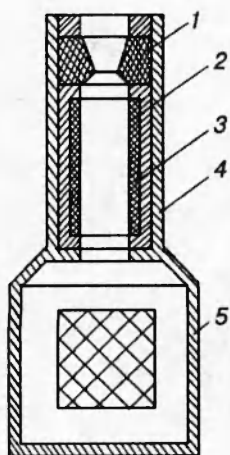


Рис. 1

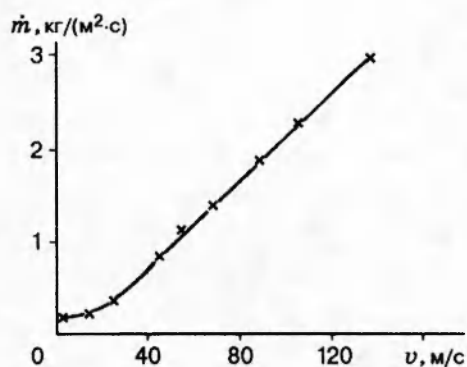


Рис. 2

Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки:

1 — сопло, 2 — канал насадки, 3 — образец ТЗМ, 4 — насадка, 5 — газогенератор

Рис. 2. Зависимость скорости уноса массы ТЗМ от скорости газового потока при $p = 5$ МПа и $T_e \cong 2100$ К

резиноподобного ТЗМ.

Из анализа полученных результатов видно, что для достижения уровня τ , соответствующих значениям σ_* кокса исследовавшегося ТЗМ, необходимо повышение плотности или скорости газа. Решение этой задачи нельзя получить с использованием установки [5].

Разработана методика определения пределов прочности кокса обугливающихся резиноподобных ТЗМ в потоке высокотемпературных газов при давлениях до 5 МПа, позволяющих достигать высоких (до 10^3 Па) значений напряжений трения.

Исследования проведены на экспериментальной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. Образец ТЗМ 3 в форме пластины размерами $80 \times 30 \times 12$ мм размещался в канале 2 прямоугольного сечения специального насадка 4 к газогенератору 5, который разработан в соответствии с общими положениями [7]. Сверхзвуковое сопло 1 газогенератора располагалось за насадком. Поток высокотемпературных продуктов сгорания ($T \cong 2100$ К), образующихся в газогенераторе, протекал параллельно нагреваемой поверхности образца, боковые грани которого были изолированы от воздействия газов. Изменением расхода газа за счет варьирования размеров канала при фиксированном давлении в газогенераторе $p = 5$ МПа создавались различные условия обтекания образца. Продолжительность одного эксперимента выбиралась так, чтобы обеспечить минимальное (не более 10 %) увеличение площади, свободной для прохода газов в насадке, и, соответственно, минимальную погрешность в определении v .

В процессе эксперимента с помощью тензометрических датчиков фиксировалось давление в газогенераторе и по осциллограммам $p(t)$ определялась продолжительность одного опыта, которая выбиралась так, чтобы обеспечить образование слоя кокса толщиной до 1 мм.

По результатам экспериментов определена зависимость массовой скорости уноса ТЗМ \dot{m} от скорости газового потока. Значения \dot{m} определяли из сопоставления массы образцов

до и после опыта. Скорость газов рассчитывали по известным соотношениям [7] на основании информации о давлении и расходе газов в газогенераторе. Результаты исследований представлены на рис. 2. Каждая точка на графике соответствует среднему значению 4–5 опытов. Анализ погрешности проведенных экспериментов показал, что при доверительной вероятности 0,9 доверительный интервал определения \dot{m} не превышает $\pm 18\%$.

Осмотр образцов после опытов показал, что кокс на поверхности ТЗМ остается только при достаточно низких скоростях потока. Начиная с определенного значения v кокс отсутствует. Необходимо отметить, что присутствие или отсутствие конденсированных продуктов реакции термического разложения исходного ТЗМ на поверхности образцов после экспериментов фиксировалось однозначно. Граница раздела кокса и исходного ТЗМ выделялась с достаточно высокой точностью ($\pm 0,1$ мм). По результатам экспериментов установлено, что промежуток времени между концом опыта и моментом извлечения образца из канала насадка не оказывает влияния на результаты исследований. Специально контролировалась возможность осыпания кокса в процессе разборки установки в результате каких-либо внешних случайных воздействий (ударов, вибрации, вращения образца). Если кокс осыпался, опыт выбраковывали и его результаты в дальнейшем не использовали.

Анализ результатов экспериментов показал, что изменение угла наклона кривой $\dot{m}(v)$ происходит в точке, соответствующей переходу от режима термохимического уноса (кокс сохраняется на поверхности) к режиму термомеханического разрушения (кокс отсутствует).

Условие полного разрушения кокса (уноса с поверхности образца) можно сформулировать как равенство касательных напряжений трения газового потока пределу прочности кокса в зоне сцепления последнего с исходным материалом:

$$\tau = \sigma_*. \quad (1)$$

Зная минимальное значение τ , при котором происходит унос кокса, можно определить σ_* .

Известно, что напряжения трения газового потока при течении в трубах определяются из выражения [6]

$$\tau = \frac{\lambda}{8} \rho v^2, \quad (2)$$

где λ — коэффициент сопротивления трубы, ρ — плотность газа. Эксперименты показали, что значения скорости потока газов в трубе, при которых происходит разрушение кокса, не превышают 60 м/с. При таких значениях v падение давления в канале с образцами ТЗМ не превышает 0,4 %, и значения ρ можно вычислять по показаниям датчика давления на входе в канал.

В проведенных опытах установлено, что поверхность кокса исследовавшегося обугливающегося ТЗМ обладает значительной шероховатостью, обусловленной процессами термического разложения ТЗМ и растрескиванием обугленного слоя. По этой причине расчет λ необходимо проводить по известным зависимостям для течений в трубах с развитой шероховатостью [6]. В данном случае значение λ определяли из выражения

$$\lambda = \left[2 \lg \left(\frac{d}{H} \right) + 1,75 \right]^{-2},$$

где H — высота элемента шероховатости; d — характерный размер (гидравлический радиус канала).

Минимальное значение скорости (v_{\min}), при которой происходит отрыв кокса с образца ТЗМ при фиксированном давлении, определялось из серии экспериментов с заданной точностью как среднее из общего числа опытов. Толщина обугленного слоя Δ на образцах после опытов измерялась при $v \sim v_{\min}$. Высота элемента шероховатости H принималась равной Δ . Во всех проведенных экспериментах величина Δ была много меньше толщины образца ТЗМ δ . Значение τ рассчитывалось из выражения (2), а значение прочности кокса исследовавшегося ТЗМ определялось из условия (1). По результатам серии из 32 опытов получено значение $\sigma_* = 72 \pm 17$ Па.

Из общей теории теплозащитных материалов [3, 8] известно, что в условиях, адекватных тем, в которых проводили эксперименты, перепад температур по толщине обугленного слоя ТЗМ может достигать 1500 К. Поэтому оценивалась возможность существования зависимости величины σ_* от температуры.

Попытки провести скоростную киносъемку процесса высокотемпературного разрушения ТЗМ не привели к положительным результатам. В типичных условиях эксперимента при значениях теплового потока к поверхности канала $> 10^6$ Вт/м² не удалось обеспечить необходимую для надежной регистрации исследуемого процесса прозрачность окон в экспериментальном насадке, изготовленных из полиметилметакрилата или кварцевого стекла. По этой причине не удалось непосредственно в процессе эксперимента зарегистрировать признаки термомеханического разрушения кокса ТЗМ.

Граница раздела режимов термомеханического и термохимического разрушений выделена с погрешностью, не выходящей за рамки указанной выше погрешности эксперимента, в результате визуального осмотра образцов после опытов. Установлено, что в выделенном диапазоне изменения термогазодинамических параметров разрушение кокса происходит только в режиме его полного уноса с поверхности образца. Ни в одном из проведенных экспериментов не зафиксировано послойного или фрагментарного разрушения обугленного слоя. Кокс или полностью уносился газовым потоком, или оставался без видимых следов механических деформаций.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что наименьшая прочность кокса резиноподобных ТЗМ наблюдается в зоне сцепления кокса с исходным материалом. Этот вывод в целом соответствует известным данным о возможности упрочнения кокса обугливающих ТЗМ с ростом температуры в результате процессов графитизации и осаждения пироуглерода на стенках пор [3, 8–10].

С целью уточнения механизма влияния температуры на величину σ_* после каждого опыта, по завершении которого кокс оставался на образце, проверялась обоснованность вывода о том, что кокс ТЗМ не уносится слоями или фрагментами. Для этого кокс удалялся с образца вручную. Нагрузка при этом прикладывалась в направлении, перпендикулярном поверхности нагрева. Оценивалась вероятность послойного удаления кокса. Установлено, что в подавляющем большинстве опытов (до 90 %) коксовый остаток удалялся только полностью, без какого-либо расслоения. Данный результат подтверждает сделанный выше вывод о том, что зона наименьшей прочности обугливающих резиноподобных теплозащитных материалов соответствует границе раздела кокса и исходного ТЗМ.

Термическое разложение полимеров происходит в зоне конечной толщины [3, 8]. Ее размеры определяются интенсивностью теплофизических и термохимических процессов, протекающих в прогретом слое материала и на его поверхности. Так, например, с ростом величины теплового потока к поверхности полимера (или при снижении коэффициента теплопроводности) при прочих равных условиях толщина этой зоны уменьшается. По-

этому интересно оценить значения температуры прогретого слоя ТЗМ (T_s), при которых происходит отрыв кокса.

Результаты описанных выше экспериментов позволяют сформулировать задачу, из решения которой с использованием экспериментальных данных можно определить значение T_s , являющееся в режиме термомеханического разрушения температурой поверхности.

В соответствии с общими положениями [3, 8] задача определения температурного поля в ТЗМ при наличии термомеханического разрушения сводится к решению уравнения энергии для ТЗМ с соответствующими краевыми условиями и дополнительными соотношениями:

$$(c\rho)_c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \dot{m}_1 c_1 \frac{\partial T}{\partial x} - Q \frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad (c\rho)_c = c_1 \rho_1 f + c_2 \rho_2 (1 - f),$$

$$\lambda_c = \lambda_1 f + \lambda_2 (1 - f), \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -B(\rho - \rho_r) \exp(-E/RT), \quad \frac{\partial \dot{m}_1}{\partial x} = F \frac{\partial \rho}{\partial t},$$

$$p^2 = p_s^2 - 2 \int_0^x \frac{\bar{K} \bar{I}}{MK} \dot{m}_1 dx, \quad p_1 M = \rho_1 RT, \quad f = f_r \frac{\rho - \rho_0}{\rho_r - \rho_0},$$

$$\delta = \delta_0 - \int_0^t u_s(t) dt, \quad x = 0, \quad \dot{m} = 0, \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = 0,$$

$$x = \delta, \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = (\alpha - \eta c_1 \dot{m}_1)(T_e - T_s) + \sigma(\varepsilon_e T_e^4 - \varepsilon_s T_s^4), \quad t = 0, \quad T = T_0, \quad \delta = \delta_0, \quad \rho = \rho_0.$$

Здесь c — удельная теплоемкость; ρ — плотность; λ — коэффициент теплопроводности; x — координата; \dot{m}_1 — массовый расход газообразных продуктов разложения; Q , E , B — тепловой эффект и кинетические постоянные реакции разложения; f — пористость; F — коэффициент газификации; R — газовая постоянная; M — молекулярная масса; K — проницаемость; α — коэффициент теплоотдачи; η — коэффициент вдува; σ — постоянная Стефана — Больцмана; ε — степень черноты. Индексы: 0 — начальные значения; 1, 2 — газообразные и конденсированные продукты реакции разложения соответственно; e — внешний газовый поток; s — поверхность; r — конец реакции разложения.

Задача решена в неподвижной системе координат. Скорость поверхностного уноса массы u является параметром, определяющим значение T_s . При проведении расчетов использовалась величина u , установленная экспериментально для области перехода от режима термохимического уноса к термомеханическому разрушению (см. рис. 2) при скорости газового потока $v = 30$ м/с:

$$u = \dot{m}/\rho_0.$$

Решение сформулированной системы уравнений, краевых и начальных условий проведено методом конечных разностей с использованием неявной четырехточечной итерационной разностной схемы [11]. Применялась нерегулярная разностная сетка. Расчеты проведены при следующих значениях параметров внешней среды и характеристик материалов: $c_1 = 1240$ Дж/(кг·К); $c_2 = 2100$ Дж/(кг·К); $\rho_0 = 1120$ кг/м³; $\rho_2 = 1420$ кг/м³; $Q = 3 \cdot 10^5$ Дж/кг; $\lambda_1 = 0,11$ Вт/(м·К); $\lambda_2 = 1,15$ Вт/(м·К); $B = 1,5 \cdot 10^8$ 1/с; $E = 134$ кДж/моль; $F = 0,6$; $M = 30$ кг/моль; $K = 10^{-11}$ м²; $\rho_r = 640$ кг/м³; $\varepsilon_e = 0,6$; $T_0 = 300$ К; $\delta_0 = 10^{-2}$ м; $T_e = 2000$ К; $\varepsilon_s = 0,8$.

На рис. 3 приведено распределение температуры по толщине образца ТЗМ в момент

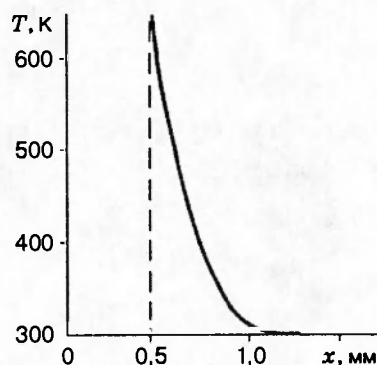


Рис. 3. Распределение температуры по толщине ТЗМ при $v = 30$ м/с в момент времени $t = 1,0$ с

времени $t = 0,72$ с, соответствующий продолжительности эксперимента при заданных выше значениях параметров внешней среды. Температура поверхности данного материала в анализируемом режиме разрушения составляет 650 К. Зонай наименьшей прочности кокса исследовавшегося ТЗМ является область с температурой $T = 650$ К.

Проведен дифференциально-термический и термогравиметрический анализ исследовавшегося ТЗМ на дериватографе системы «Паулик — Эрдей». Анализ показал, что термическое разложение этого материала происходит в интервале температур от 453 до 1073 К. Следовательно, выделенная температура 650 К соответствует зоне разложения данного ТЗМ и близка к температуре, соответствующей максимальной скорости протекания этой реакции — $T_{\max} = 690$ К. Отсюда следует, что зоне наименьшей прочности в обугливающемся резиноподобном неармированном ТЗМ соответствует максимальная скорость термического разложения материала. Этот вывод в целом хорошо согласуется с известными представлениями о механизме коксообразования обугливающих материалов [3, 8, 9]. При $T = T_{\max}$ в полимере сохраняется минимальное количество неразрушенных связей в полимерных цепях (а также поперечных) для диапазона температур от T_0 до T_{\max} и образуется минимальное количество связей типа углерод — углерод в коксовом остатке. При дальнейшем росте температуры происходит интенсивное увеличение количества связей типа С-С в процессе графитизации обугленного слоя [9, 10].

В заключение необходимо отметить, что полученное в экспериментах значение σ_* является характеристикой конкретного материала. Для другой рецептуры ТЗМ структура полимера и коксового остатка будет иной, что приведет к изменению σ_* . Однако зона наименьшей прочности любого неармированного резиноподобного ТЗМ будет соответствовать зоне максимальной интенсивности реакции термического разложения ТЗМ.

Полученные характеристики прочности кокса типичного обугливающегося резиноподобного ТЗМ могут служить верхней оценкой прочности гетерогенных твердых топлив в зоне реакции конденсированной фазы. Присутствие гранул любого наполнителя (например, окислителя) только ослабляет связку и уменьшает количество связей между частицами в зоне реакции. Был проведен приближенный анализ с использованием основных результатов [12], описывающих связи между параметрами в зоне разложения связующих гетерогенных топлив. Показано, что при использовании полученного значения σ_* в качестве характеристики прочности кокса связки топлив температура поверхности горящего гетерогенного состава не превышает значения, соответствующего максимуму скорости

разложения связующего ($\cong 700$ K). Эта оценка также является верхней.

Результаты выполненных экспериментальных исследований в сочетании с приведенными в [12] данными позволяют также сделать вывод о высокой вероятности термомеханического разрушения реакционной зоны к-фазы гетерогенных и гомогенных твердых топлив при обтекании последних газовыми потоками (эрозионное горение).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика экспериментального определения прочности кокса обугливающихся резиноподобных ТЗМ. Получены экспериментальные данные о прочности кокса типичного обугливающегося ТЗМ, которые также позволяют совершенствовать модели высокотемпературного разрушения ТЗМ и модели горения твердых топлив на полимерной основе. На основании расчетного исследования с использованием полученных экспериментальных данных выделена область температур, соответствующая зоне наименьшей прочности кокса обугливающихся полимерных материалов. Выделены режимы термохимического и термомеханического разрушений ТЗМ. Установлен механизм разрушения кокса обугливающихся резиноподобных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришин А. М. Математические модели лесных пожаров. Томск: Изд-во ТГУ, 1981.
2. Моделирование процессов горения твердых топлив / Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко, В. Я. Зырянов, В. П. Бобрышев. Новосибирск: Наука, 1985.
3. Гришин А. М. Математическое моделирование некоторых нестационарных аэротермохимических явлений. Томск: Изд-во ТГУ, 1973.
4. Уэлш, Чинг. Новая установка для испытаний на механическую прочность быстро обугливаемых абляционных материалов // Ракетная техника и космонавтика. 1967. Т. 5, № 10. С. 187–191.
5. Шваб В. А., Лошкарев В. А. Некоторые вопросы исследования абляционного разрушения теплозащитных покрытий на основе высокополимеров // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 6. С. 800–807.
6. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1978.
7. Шишков А. А., Румянцев Б. В. Газогенераторы ракетных систем. М.: Машиностроение, 1981.
8. Полежаев Ю. В., Юревич Ф. Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976.
9. Растоги Р., Динак Д. Коксование абляционных материалов // Ракетная техника и космонавтика. 1974. Т. 12, № 1. С. 137–139.
10. Эприл Г., Пайк Р., Валле Е. Моделирование течения реагирующего газа в слое кокса теплозащитного покрытия // Ракетная техника и космонавтика. 1971. Т. 9, № 6. С. 148–156.
11. Самарский А. А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1983.
12. Коэн, Флеминг, Дерр. Роль связующих в горении твердых топлив // Ракетная техника и космонавтика. 1974. Т. 12. № 2. С. 108–117.

Поступила в редакцию 25/III 1996 г.