

УДК 536.468

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫГОРАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЖИГАНИЯ ПОЛИМЕРА ПРИ ЛОКАЛЬНОМ НАГРЕВЕ

Д. О. Глушков, Г. В. Кузнецов, П. А. Стрижак

Томский политехнический университет, 634050 Томск, dmitriyog@tpu.ru

Выполнено численное исследование влияния выгорания на время задержки зажигания типичного термопластичного полимера (полиметилметакрилата) металлической частицей, нагретой до высокой температуры. Начальная температура источника энергии варьировалась в диапазоне $960 \div 1150$ К. Выделено три режима зажигания полимера, характеризующиеся температурой источника тепла, временем задержки и положением зоны зажигания в окрестности горячей частицы. Установлено, что в условиях локального нагрева выгорание прогретой области приповерхностного слоя полимера несущественно (менее 5 %) влияет на увеличение основной характеристики процесса — времени задержки зажигания. При этом в момент инициирования горения степень термического разложения полимера (глубина превращения вещества) не достигает даже 15 % в сечении, соответствующем максимальному тепловому потоку от источника нагрева. Показано, что при учете зависимости теплофизических свойств полиметилметакрилата от температуры время задержки зажигания возрастает более существенно, чем при учете фактора выгорания. Длительность индукционного периода увеличивается на $15 \div 25$ % за счет повышения аккумулирующей способности полимера и интенсивности теплоотвода из прогретой области приповерхностного слоя в глубь вещества.

Ключевые слова: горючий полимер, разогретая частица, выгорание, зажигание.

DOI 10.15372/FGV20170208

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимеры получили широкое применение в качестве конструкционных материалов различного назначения. Наряду с этим, достаточно интенсивно развивается направление использования горючих полимеров в качестве топлива для гибридных ракетных двигателей [1–3]. Одной из причин, препятствующих созданию таких устройств, является отсутствие общей теории горения полимеров в потоке газообразного окислителя (в том числе и теории зажигания полимерных горючих). К наиболее перспективным топливам относятся термопластичные полимеры [3, 4]. Способность таких веществ, например полиметилметакрилата, полистирола, полипропилена, полиэтилена и других, к самоподдерживающемуся в определенных условиях горению [5–7] дает основание для их использования в качестве топлива в гибридных ракетных двигателях.

Одной из основных стадий процесса горения является зажигание [8, 9]. Как правило, большое внимание уделяется задачам повышения стабильности переходного процесса, уменьшения затрат энергии и массы оборудования для инициирования горения, минимизации периода задержки зажигания [10–12]. Довольно часто зажигание реализуется при конвективном [10], радиационном [11] и кондуктивном [12] подводе энергии. Нагрев топлива высокотемпературными газами, излучением или разогретыми телами может происходить как в течение достаточно короткого промежутка времени при больших тепловых потоках от поверхности в глубь вещества [10, 11], так и в течение длительного времени при воздействии менее мощных источников [12, 13]. В случае же локального нагрева полимерного горючего в среде газообразного окислителя горячими частицами малых размеров (несколько миллиметров) зажигание возможно лишь в определенном интервале начальных температур источника в течение короткого (не более 5 с) промежутка времени [14, 15], когда теплового потока в зону зажигания достаточно для прогре-

Исследование выполнено при поддержке гранта Президента РФ МК-6491.2016.8.

© Глушков Д. О., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А., 2017.

ва и инициирования горения. При этом весьма существенное влияние на характеристики процесса оказывают условия теплопередачи от источника нагрева к топливу [9–12].

При анализе процессов зажигания в качестве одного из наиболее значимых факторов выделяют [16–20] выгорание приповерхностного слоя конденсированного вещества в период индукции. Экспериментальное изучение влияния этого фактора на характеристики зажигания в условиях быстротекающих физико-химических процессов представляет собой достаточно сложную задачу. Часть исследований, например [16–20], посвящена численному решению задач зажигания в рамках математических моделей, учитывающих выгорание приповерхностного слоя топлива. Как правило, в таких задачах рассматривается твердофазный механизм инициирования горения, а под термином «выгорание» понимают [19, 20] уменьшение концентрации способного к экзотермическому реагированию топлива за счет реакции окисления в приповерхностном слое вещества при подводе тепла от внешнего источника энергии. При кондуктивном нагреве топлива выгорание его приповерхностного слоя может привести к уменьшению интенсивности прогрева вследствие изменения теплофизических свойств или формирования газового зазора. В [16–19] эти процессы не рассматривались при анализе характеристик зажигания в условиях выгорания, а в [20] принималось допущение о том, что продукты реакции окисления остаются в конденсированной фазе с постоянными теплофизическими свойствами (как у исходного вещества). Стоит отметить ограниченность информации о сравнении характеристик зажигания, например его задержки, вычисленных при учете выгорания и без учета этого фактора [21]. В то же время результаты теоретических исследований [19, 20] позволяют сделать вывод о незначительном влиянии выгорания при твердофазном зажигании конденсированного вещества на интенсивность развития устойчивого процесса (без вспышек), так как толщина выгоревшего полностью слоя топлива не превышает тысячные доли миллиметра.

В отличие от твердофазного, при реализации газофазного зажигания конденсированных веществ, например термопластичных полимеров, под термином «выгорание» в данной работе будем понимать уменьшение концентрации исходного вещества в результате термического

разложения прогретой области приповерхностного слоя. Учет этого фактора в условиях формирования горючей газовой смеси окислителя и продуктов термического разложения полимера может оказать существенное влияние на характеристики процесса зажигания.

Целью настоящей работы является численное исследование влияния выгорания и изменения теплофизических свойств в прогретой области типичного полимерного горючего (полиметилметакрилата) на условия и характеристики его зажигания при локальном нагреве источником ограниченной емкости.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В двумерной постановке решалась осесимметричная задача зажигания полимера (полиметилметакрилат) разогретой металлической (сталь) частицей в форме параллелепипеда (рис. 1) размерами x_p и y_p . Ранее [22, 23] было выполнено сравнение результатов моделирования в рамках сформулированных одномерных, двумерных и пространственных постановок задачи зажигания конденсированных веществ локальными источниками энергии и установлено, что в достаточно широком диапазоне параметров источника нагрева (начальная температура, размеры, форма) отклонение основных характеристик зажигания (время задержки, предельная температура), рассчитанных по одномерным и двумерным моделям, составляет до 30 % (в этом случае не учитывается дополнительный прогрев горючей газовой смеси за счет теплообмена с боковыми гранями горячей ча-

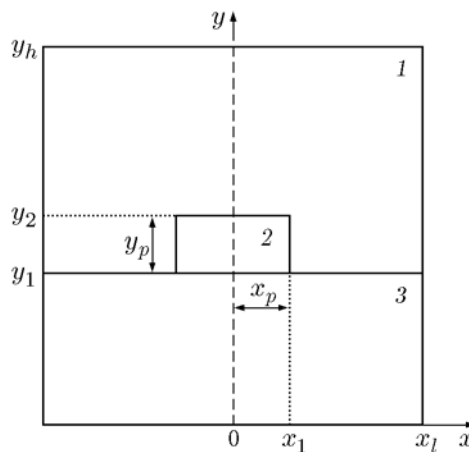


Рис. 1. Схема области решения задачи: 1 — газ, 2 — горячая частица, 3 — полимер

стицы). Для пространственных и двумерных постановок отклонение времени задержки менее существенно. Отток тепла от локальных источников по третьей координате (второй поперечной) слабо влияет на условия и характеристики зажигания (не более 10 %).

Принята следующая схема исследуемого процесса. В начальный момент времени частица с температурой T_p , намного превышающей температуру полимера T_0 , находится на его поверхности в условиях идеального теплового контакта. В результате кондуктивной теплопередачи происходит прогрев тонкого приповерхностного слоя полиметилметакрилата (ПММА). С увеличением температуры растет скорость термического разложения полимера, выделяются летучие вещества. Этот процесс в приповерхностном слое ПММА наиболее интенсивно протекает в окрестности границы контакта с горячей частицей $0 < x < x_1$ (см. рис. 1), где температура достигает $500 \div 600$ К. В этой области продукты термического разложения полимера в виде пузырьков газа фильтруются в направлении нагреваемой поверхности и вдуваются в окружающую среду в малой окрестности ($x_1 < x < x_1 + 10\Delta x$) основания локального источника энергии. Эти процессы, наряду с уменьшением концентрации исходного (при T_0) полимера, ведут к снижению его эффективной плотности (при сохранении объема). В газовой среде горячая смесь формируется в результате смешения летучих веществ с окружающим воздухом за счет диффузии. Дополнительный прогрев газовой смеси происходит при ее движении вдоль боковых граней горячей частицы $y_1 < y < y_2$ (см. рис. 1). При достижении условий воспламенения инициируется газозафазное зажигание.

С учетом пространственно-временной неоднородности процессов тепло- и массопереноса приняты следующие условия зажигания:

1) тепло, выделяемое в результате окисления летучих веществ, больше энергии, отводимой от горячей частицы в полимер и газовую смесь;

2) температура газовой смеси в зоне интенсивного развития реакции окисления превышает начальную температуру локального источника энергии.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

Математическая модель исследуемого

процесса при учете выгорания полимера представляет собой систему нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими начальными и граничными условиями.

Уравнение теплопроводности для смеси летучих веществ с воздухом:

$$\rho_1 c_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_1 \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial y^2} \right) + Q_1 \rho_1 \mu_v \mu_{ox} k_1 \exp \left(-\frac{E_1}{RT_1} \right). \quad (1)$$

Уравнение диффузии летучих веществ в воздухе:

$$\rho_1 \frac{\partial \mu_v}{\partial t} = \rho_1 D_1 \left(\frac{\partial^2 \mu_v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mu_v}{\partial y^2} \right) - \rho_1 \mu_v \mu_{ox} k_1 \exp \left(-\frac{E_1}{RT_1} \right). \quad (2)$$

Уравнение сохранения концентрации компонентов газовой смеси:

$$\mu_v + \mu_{ox} = 1. \quad (3)$$

Уравнение теплопроводности для горячей частицы:

$$\rho_2 c_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \lambda_2 \left(\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial y^2} \right). \quad (4)$$

Уравнение теплопроводности для полимера:

$$\rho_3 c_3 \frac{\partial T_3}{\partial t} = \lambda_3 \left(\frac{\partial^2 T_3}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_3}{\partial y^2} \right) - Q_3 \rho_3 k_3 \exp \left(-\frac{E_3}{RT_3} \right). \quad (5)$$

Уравнение химической кинетики для полимера:

$$\frac{\partial \eta_3}{\partial t} = (1 - \eta_3) k_3 \exp \left(-\frac{E_3}{RT_3} \right). \quad (6)$$

Здесь ρ — плотность, кг/м³, C — теплоемкость, Дж/(кг·К), t — время, с, λ — теплопроводность, Вт/(м·К), x, y — координаты, м, Q_1 — тепловой эффект реакции окисления летучих веществ, Дж/кг, μ — массовая концентрация, k — предэкспоненциальный множитель, с⁻¹, E — энергия активации,

Дж/моль, R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), Q_3 — тепловой эффект термического разложения полимера, Дж/кг, η — степень термического разложения (глубина превращения) полимера. Индексы: 1 — газовая смесь летучих веществ с воздухом, 2 — горячая частица, 3 — полимер, ox — воздух, p — полимер, v — летучие вещества.

Теплофизические свойства газовой смеси вычислялись с учетом объемных долей (φ) компонентов:

$$\rho_1 = \rho_v \varphi_v + \rho_{ox} \varphi_{ox}, \quad c_1 = c_v \varphi_v + c_{ox} \varphi_{ox},$$

$$\lambda_1 = \lambda_v \varphi_v + \lambda_{ox} \varphi_{ox}, \quad \varphi_v = \frac{\mu_v / \rho_v}{\mu_v / \rho_v + \mu_{ox} / \rho_{ox}},$$

$$\varphi_v + \varphi_{ox} = 1.$$

Теплофизические свойства полимера принимались постоянными при решении задачи с соответствующими допущениями и без учета выгорания приповерхностного слоя:

$$\rho_3 = \rho_p, \quad c_3 = c_p, \quad \lambda_3 = \lambda_p.$$

В случае же учета выгорания ПММА, а также связи теплофизических свойств с температурой материала плотность вычислялась с использованием выражения $\rho_3 = \rho_p(1 - \eta_3)$, теплоемкость и теплопроводность задавались в виде функций температуры $c_3 = f(T)$ и $\lambda_3 = f(T)$ в соответствии с экспериментальными данными [24].

Коэффициент диффузии рассчитывался по формуле [25]

$$D_1 = D_0 \left(\frac{T_1}{273} \right)^{1.7}.$$

Начальные условия (см. рис. 1) при $t = 0$:

$$T_1 = T_3 = T_0, \quad T_2 = T_p, \quad \mu_v = 0, \quad \eta_3 = 0. \quad (7)$$

Граничные условия (см. рис. 1) при $0 < t < t_d$:

$$x = 0, \quad 0 < y < y_1; \quad x = x_l, \quad 0 < y < y_1: \quad (8)$$

$$\frac{\partial T_3}{\partial x} = 0;$$

$$x = 0, \quad y_1 < y < y_2: \quad \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0; \quad (9)$$

$$x = 0, \quad y_2 < y < y_h; \quad x = x_l, \quad y_1 < y < y_h:$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \mu_v}{\partial x} = 0; \quad (10)$$

$$x = x_1, \quad y_1 < y < y_2:$$

$$-\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}, \quad T_2 = T_1, \quad \frac{\partial \mu_v}{\partial x} = 0; \quad (11)$$

$$y = 0, \quad 0 < x < x_l: \quad \frac{\partial T_3}{\partial y} = 0; \quad (12)$$

$$y = y_1, \quad 0 < x < x_1:$$

$$-\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial y} + Q_3 \rho_3 k_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT_3}\right) \Delta y = -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial y}, \quad T_3 = T_2; \quad (13)$$

$$y = y_1, \quad x_1 < x < x_1 + 10\Delta x:$$

$$-\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial y} + Q_3 \rho_3 k_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT_3}\right) \Delta y = -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y},$$

$$T_3 = T_1, \quad -\rho_1 D_1 \frac{\partial \mu_v}{\partial y} =$$

$$= f(x) \int_{y=0}^{y=y_1} \int_{x=0}^{x=x_1} \rho_3 k_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT_3}\right) dx dy + \int_{y=0}^{y=y_1} \rho_3 k_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT_3}\right) dy; \quad (14)$$

$$y = y_1, \quad x_1 + 10\Delta x < x < x_l:$$

$$-\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial y} + Q_3 \rho_3 k_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT_3}\right) \Delta y =$$

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y}, \quad T_3 = T_1,$$

$$-\rho_1 D_1 \frac{\partial \mu_v}{\partial y} = \int_{y=0}^{y=y_1} \rho_3 k_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT_3}\right) dy; \quad (15)$$

$$y = y_2, \quad 0 < x < x_1:$$

$$-\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial y} = -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y}, \quad T_2 = T_1, \quad \frac{\partial \mu_v}{\partial y} = 0; \quad (16)$$

$$y = y_h, 0 < x < x_1: \frac{\partial T_1}{\partial y} = 0, \frac{\partial \mu_v}{\partial y} = 0. \quad (17)$$

Здесь t_d — время задержки зажигания, с, x_1, y_h — размеры области решения, м, $\Delta x, \Delta y$ — шаги по пространственным координатам, м, Δt — шаг по времени, с. На границах горячая частица — полимер и газ — полимер для уравнений теплопроводности заданы условия (см. (13)–(15)) идеального теплового контакта при учете эндотермического процесса термического разложения ПММА (слагаемое $Q_3 \rho_3 k_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT_3}\right) \Delta y$). Граничное условие (14) для уравнения диффузии описывает поток массы за счет неравномерного (согласно функции $f(x)$) распределения вдуваемых в воздух в окрестности основания горячей частицы продуктов термического разложения, выделяющихся в области под локальным источником. При удалении от частицы (в направлении оси x) на расстояние более $10\Delta x$ граничное условие (15) описывает поток массы за счет вдува продуктов термического разложения полимера в воздух только из этой области (при отсутствии вдува выделяющихся под источником летучих веществ в газовую среду).

Принята следующая функция распределения [26] вдуваемых в газовую среду в окрестности основания горячей частицы продуктов термического разложения полимера, выделяющихся в области под локальным источником (см. рис. 1):

$$f(x) = 0.0227/x,$$

где

$$x_1 < x < x_1 + 10\Delta x, \quad \int_{x=x_1}^{x=x_1+10\Delta x} f(x-x_1)dx = 1.$$

Система уравнений (1)–(6) с соответствующими начальными и граничными условиями решена методом конечных разностей. Разностные аналоги дифференциальных уравнений решены локально-одномерным методом. Одномерные разностные уравнения решены методами итераций и прогонки с использованием неявной четырехточечной разностной схемы. Принимались следующие параметры разностной и временной сеток: шаги по пространственным координатам $\Delta x = \Delta y = 50$ мкм, шаг по

времени $\Delta t = 10$ мкс. Выбор таких параметров обусловлен наличием существенных градиентов по температуре и концентрации летучих веществ в области решения задачи (см. рис. 1), особенно в окрестности границы контакта горячей частицы с поверхностью полимера ($y = y_1, 0 < x < x_1$). В условиях значительных тепловых эффектов, обусловленных термическим разложением полимера и окислением летучих веществ, малые шаги по пространственным координатам и по времени обеспечивают устойчивость алгоритма численного решения [27]. Установлено, что уменьшение шагов Δx и Δy от 100 до 50 мкм и шага Δt от 20 до 10 мкс ведет к изменению результатов математического моделирования не более чем на 0.5 %. При этом погрешность выполнения закона сохранения энергии (δ) в области решения задачи не превышает 1.5 %.

Для оценки δ использовано выражение, учитывающее отток тепла от локального источника в газовую среду и конденсированную фазу, расход энергии на термическое разложение полимера и теплоприход в результате экзотермического реагирования газовой смеси:

$$\delta = \frac{Q_1^{ign} + Q_3^{ign}}{Q_2^0 - Q_2^{ign} + Q_1^{ox} - Q_3^{dec}} 100 \%,$$

где Q_1^{ign} — теплота, аккумулированная газовой смесью за счет теплоемкости, Дж, Q_1^{ox} — теплота, выделившаяся в результате окисления летучих веществ, Дж, Q_2^0 — теплота локального источника энергии в начальный момент времени, Дж, Q_2^{ign} — теплота локального источника энергии в момент зажигания, Дж, Q_3^{dec} — теплота, затраченная на термическое разложение полимера, Дж, Q_3^{ign} — теплота, аккумулированная полимером за счет теплоемкости, Дж.

Верификация результатов численного исследования включала в себя тестирование выбранных методов и элементов разработанного алгоритма решения краевой задачи. При решении нестационарных задач прогрева структурно-неоднородных смесевых твердого топлива и композиционного материала результаты наших расчетов хорошо согласуются с результатами [28, 29] (отклонение не больше 2.5 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Численные исследования выполнены при начальных температурах воздуха и полиме-

Теплофизические свойства и кинетические характеристики

Параметр	Значение
Плотность воздуха	$\rho_{ox} = 1.161 \text{ кг/м}^3$ [25]
Теплоемкость воздуха	$c_{ox} = 1190 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ [25]
Теплопроводность воздуха	$\lambda_{ox} = 0.026 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ [25]
Плотность стали	$\rho_2 = 7831 \text{ кг/м}^3$ [30]
Теплоемкость стали	$c_2 = 470 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ [30]
Теплопроводность стали	$\lambda_2 = 49 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ [30]
Плотность ПММА	$\rho_p = 1200 \text{ кг/м}^3$ [31–33]
Теплоемкость ПММА	$c_p = 1500 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ [31–33]
Теплопроводность ПММА	$\lambda_p = 0.2 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ [31–33]
Плотность продуктов термического разложения ПММА	$\rho_v = 0.5 \text{ кг/м}^3$ [31–33]
Теплоемкость продуктов термического разложения ПММА	$c_v = 1100 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ [31–33]
Теплопроводность продуктов термического разложения ПММА	$\lambda_v = 0.059 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ [31–33]
Тепловой эффект реакции термического разложения ПММА	$Q_3 = 1.6 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$ [31–33]
Предэкспоненциальный множитель	$k_3 = 3.6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ [31–33]
Энергия активации	$E_3 = 188 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ [31–33]
Тепловой эффект реакции окисления летучих веществ	$Q_1 = 2.5 \cdot 10^7 \text{ Дж/кг}$ [31–33]
Предэкспоненциальный множитель	$k_1 = 7.05 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ [31–33]
Энергия активации	$E_1 = 96.8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ [31–33]
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
Коэффициент диффузии	$D_0 = 0.142 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ [25]

ра $T_0 = 300 \text{ К}$, горячей частицы $T_p = 960 \div 1150 \text{ К}$. Размеры области решения (см. рис. 1) задачи зажигания $x_l = y_h = 20 \text{ мм}$ (толщина полимера 2 мм , высота воздушного слоя над поверхностью полимера 18 мм), размеры горячей частицы $x_p = y_p = 2 \text{ мм}$. Теплофизические свойства веществ и кинетические характеристики процессов термического разложения и окисления представлены в таблице [25, 30–33]. Предполагалось, что при термическом разложении ПММА и окислении летучих веществ протекают химические реакции с эффективными кинетическими характеристиками (предэкспоненциальный множитель, энергия активации, тепловой эффект).

Установлены зависимости (рис. 2) времени задержки зажигания ПММА от начальной температуры горячей частицы. При учете выгорания приповерхностного слоя полимера (кривая 2 на рис. 2) время задержки

зажигания возрастает несущественно. Максимальное отклонение относительно зависимости $t_d(T_p)$ (кривая 1), полученной без учета выгорания, составляет менее 5 % при близких к предельным условиям зажигания ($T_p \rightarrow 960 \text{ К}$). Результаты численного анализа представляют интерес только для достаточно узкого диапазона начальной температуры локального источника энергии ($T_p = 960 \div 1150 \text{ К}$). При $T_p > 1150 \text{ К}$ изменение периода задержки зажигания не превышает нескольких процентов. В диапазоне $T_p = 960 \div 1150 \text{ К}$ уменьшение температуры до значений, соответствующих предельным (минимальным) условиям зажигания, ведет к существенному (в десятки раз) увеличению задержки зажигания полимера. Полученные результаты можно объяснить при анализе трех выявленных режимов зажигания. На рис. 2 условно выделены области, соответствующие этим режимам. Они характеризуются взаимо-

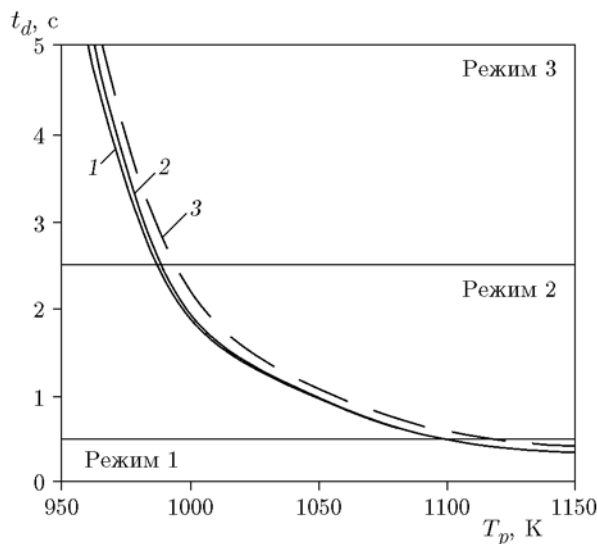


Рис. 2. Зависимость времени задержки зажигания ПММА от начальной температуры частицы:

1 — без учета выгорания, 2 — при учете выгорания, 3 — при учете зависимости удельной теплоемкости от температуры

связанными параметрами локального источника энергии (начальная температура) и процесса зажигания (время задержки, положение зоны окисления в окрестности горячей частицы). При $T_p > 1100$ К, $t_d < 0.5$ с (первый режим) зона зажигания расположена у основания горячей частицы ($x_1 < x < x_1 + 10\Delta x$, $y \rightarrow y_1$). В условиях второго режима $975 < T_p < 1100$ К, $0.5 < t_d < 2.5$ с зона инициирования горения находится около боковой грани локального источника ($x \rightarrow x_1$, $y_1 < y < y_2$). При $T_p < 975$ К, $t_d > 2.5$ с (третий режим) зона зажигания размещена над горячей частицей ($x \rightarrow 0$, $y > y_2$).

Для первого режима (рис. 3,а) характерны большие градиенты температуры на границе горячая частица — полимер. За время $t \approx 0.2$ с происходит прогрев тонкого приповерхностного слоя ПММА до температуры интенсивного термического разложения. Летучие вещества, формирующиеся в окрестности контакта горячей частицы с полимером, фильтруются в направлении нагреваемой поверхности последнего и вдуваются в воздух в окрестности основания локального источника энергии. Вследствие достаточно высоких концентраций и температур продуктов термического разложения ПММА достигаются условия зажигания газовой смеси летучих веществ с воздухом.

На рис. 3,б показаны изотермы в условиях

второго режима инициирования горения. Хорошо видны меньшие градиенты температуры на границе горячая частица — полимер по сравнению с первым режимом. В этом случае процессы теплопереноса в приповерхностном слое полимера и процессы тепло- и массопереноса в газовой среде оказывают достаточно существенное влияние на характеристики зажигания. С уменьшением начальной температуры локального источника энергии влияние этого фактора возрастает, что ведет к увеличению времени задержки и смещению положения зоны зажигания в направлении движения газовой смеси. Так как газовая смесь воспламеняется при определенных температуре и концентрации в ней летучих веществ, то в условиях умеренного термического разложения ПММА требуется прогрев газовой смеси до более высокой температуры. Это происходит при движении смеси летучих веществ с кислородом вдоль боковых граней горячей частицы ($x \rightarrow x_1$, $y_1 < y < y_2$, см. рис. 1).

В условиях третьего режима зажигания (рис. 3,в) температура локального источника энергии близка к значениям, соответствующим условиям реализации термического разложения ПММА ($T \approx 500 \div 600$ К). Относительно невысокая температура горячей частицы является причиной длительного прогрева приповерхностного слоя полимера до выполнения условий интенсивного термического разложения и длительного прогрева газовой смеси до зажигания летучих веществ. В этом случае даже при невысокой теплопроводности ПММА происходит существенный отвод тепла от локального источника энергии в глубь вещества. Следует отметить, что при $t_d > 2.5$ с температура частицы уменьшается более чем на 100 К, а приповерхностный слой ПММА прогревается до температуры интенсивного термического разложения на глубину около 0.5 мм. При движении смеси летучих веществ с воздухом вдоль боковой грани горячей частицы не достигаются условия зажигания. Поэтому прогрев газовой смеси до высокой температуры происходит уже над частицей (рис. 3,в). Одной из возможных причин этого является неравномерное распределение температуры в частице в направлении оси y . При $t \rightarrow t_d$ температура верхней грани ($0 < x < x_1$, $y \rightarrow y_2$, см. рис. 1) больше температуры нижней грани ($0 < x < x_1$, $y \rightarrow y_1$, см. рис. 1), так как интенсивность отвода тепла от частицы в воздух меньше скорости прогре-

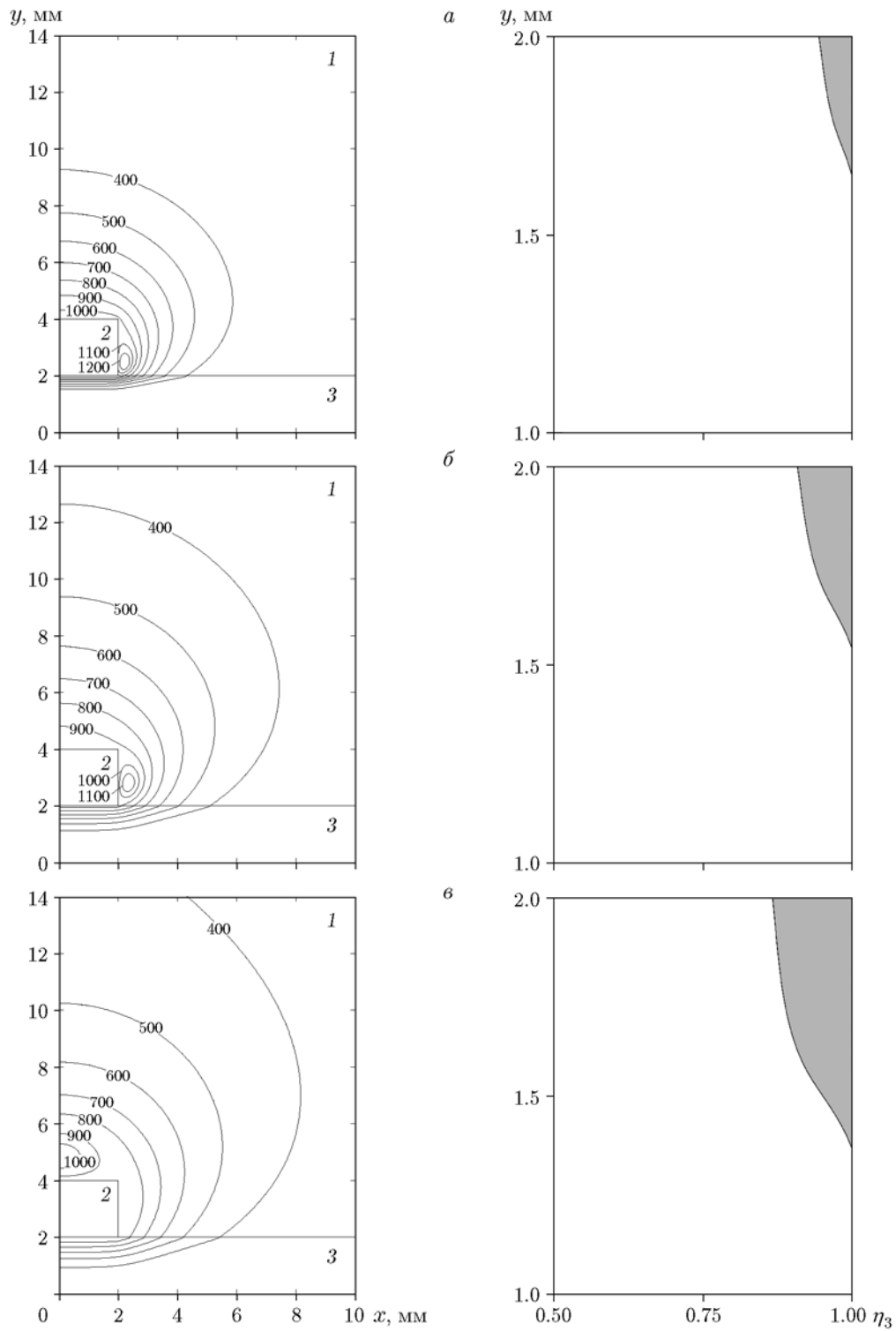


Рис. 3. Изотермы (T , К) и глубина превращения ПММА (η_3) (область выделена серым цветом) в момент инициирования горения при реализации первого ($a - t_d = 0.48$ с, $T_p = 1100$ К), второго ($б - t_d = 1.92$ с, $T_p = 1000$ К), третьего ($в - t_d = 3.14$ с, $T_p = 980$ К) режимов зажигания

ва полимера из-за отличающихся в несколько раз теплопроводностей.

На рис. 3 приведено распределение по y (область выделена серым цветом) параметра η_3 , характеризующего степень термического разложения (глубину превращения [19, 20]) полимера в момент зажигания, для трех обсуждаемых режимов. При относительно малой начальной температуре (см. рис. 3,а) горячей частицы длительность периода индукции велика, глубина прогрева полимера и относительная часть выгоревшего вещества η_3 (формула (6)) также максимальны. В рассматриваемых условиях это ведет к несущественному снижению теплопередачи от локального источника к полимеру. Наиболее заметное влияние выгорания на характеристики процесса инициирования горения (см. рис. 2) наблюдается в близких к предельным условиям зажигания полимера.

Следует отметить, что, наряду с выгоранием, возможно влияние теплофизических свойств ПММА при нагреве на условия и характеристики его зажигания, в частности на границы температурных диапазонов выделенных режимов. В [34] при численном исследовании принято, что изменение плотности ПММА является результатом термического разложения материала, а теплоемкость и теплопроводность зависят от температуры в процессе нагрева полимера:

$$c_3 = 1840 + 2.38(T - T_0) \text{ [Дж/(кг} \cdot \text{К)]}, \quad (18)$$

$$\lambda_3 = 0.193 + 2.5 \cdot 10^{-4}(T - T_0) \text{ [Вт/(м} \cdot \text{К)]}$$

при $300 < T < 700$ К.

Согласно (18) теплоемкость и теплопроводность ПММА монотонно возрастают с увеличением его температуры в достаточно широком диапазоне [34]. Этот результат не вполне адекватен установленным экспериментально [24] закономерностям физических процессов, протекающих при нагреве этого полимера. До достижения температуры стеклования ($T \approx 390 \div 400$ К) теплоемкость и теплопроводность ПММА увеличиваются достаточно монотонно (рис. 4). При переходе полимера в вязкотекучее состояние вид зависимостей $c_3(T)$ и $\lambda_3(T)$ меняется кардинально. Скачкообразный подъем теплоемкости при $T \approx 400$ К сопровождается последующим менее интенсивным ростом. Теплопроводность же при размягчении

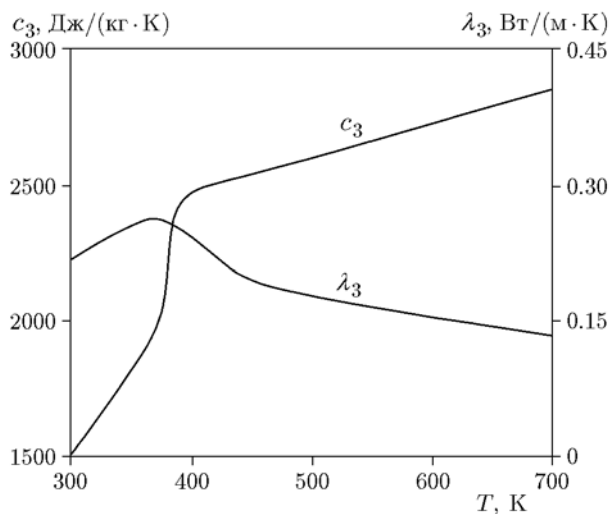


Рис. 4. Зависимости теплоемкости и теплопроводности ПММА от температуры [24]

полимера снижается до значения, соответствующего $T \approx 300$ К. При дальнейшем увеличении температуры до 700 К теплопроводность ПММА снижается, но уже менее интенсивно.

Исследование влияния связи теплофизических свойств ПММА с температурой на условия и характеристики зажигания выполнено аналогично [34]. Но в качестве зависимостей $c_3(T)$ и $\lambda_3(T)$ использованы выражения, установленные в результате линейной аппроксимации экспериментальных данных [24]:

$$c_3 = 6.438T - 412 \text{ [Дж/(кг} \cdot \text{К)]}$$

при $300 < T < 370$ К;

$$c_3 = 24T - 6910$$

при $370 < T < 390$ К;

$$c_3 = 1.318T + 1936$$

при $390 < T < 700$ К;

$$\lambda_3 = 0.8 \cdot 10^{-3}T - 0.301 \text{ [Вт/(м} \cdot \text{К)]}$$

при $300 < T < 370$ К;

$$\lambda_3 = 0.8 \cdot 10^{-3}T + 0.563$$

при $370 < T < 460$ К;

$$\lambda_3 = -0.2 \cdot 10^{-3}T + 0.294$$

при $460 < T < 700$ К.

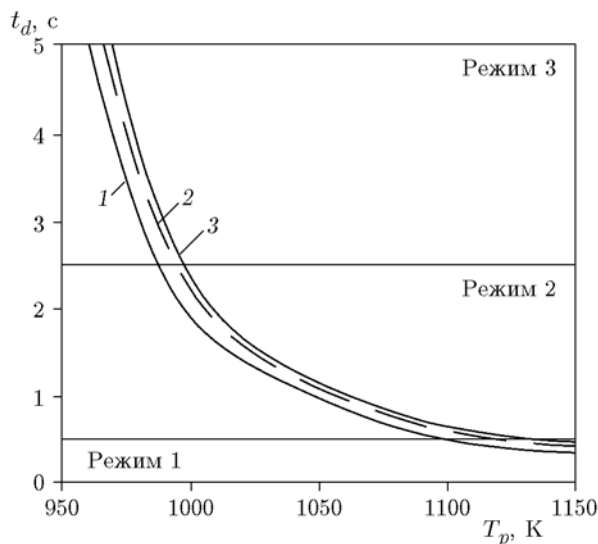


Рис. 5. Зависимость времени задержки зажигания ПММА от начальной температуры частицы:

1 — при постоянных теплофизических свойствах, 2 — при учете зависимости удельной теплоемкости от температуры, 3 — при учете связи теплофизических свойств с температурой

На рис. 5 представлены времена задержки зажигания при начальных температурах горячей частицы $T_p = 960 \div 1150$ К, установленных при постоянных теплофизических свойствах ПММА (кривая 1), при учете зависимости удельной теплоемкости от температуры (кривая 2) и при изменении всех теплофизических свойств в процессе нагрева (кривая 3). Учет последнего фактора ведет к увеличению времени задержки зажигания на $15 \div 25$ % по сравнению с условием постоянства ρ_3 , c_3 и λ_3 (кривая 1). Относительное отклонение t_d достигает наибольших значений при T_p , соответствующих первому режиму зажигания. Полученный результат можно объяснить влиянием повышения аккумулирующей способности прогретого слоя ПММА ($Q_3^0 = \rho_3 c_3 V_3 (T_3 - T_3^0)$, где V_3 — объем полимера) с увеличением теплоемкости (см. рис. 4). Даже учет зависимости $c_3(T)$ (при постоянных ρ_3 и λ_3) в рамках разработанной математической модели инициирования горения достаточно существенно влияет на достоверность прогноза основной характеристики процесса — времени задержки зажигания (кривая 2 на рис. 5). Также рост теплопроводности полимера при прогреве до температуры стеклования (см. рис. 4) интенсифицирует теплоотвод из прогретой области при

поверхностного слоя в глубь ПММА. Совокупное влияние этих факторов ведет к повышению расхода энергии локального источника, затрачиваемой на зажигание полимера и, соответственно, на увеличение времени задержки зажигания (кривая 3 на рис. 5).

Результаты выполненного математического моделирования позволили установить, что выгорание полимера, которое, в отличие от реагирующих в конденсированной фазе веществ [16–20], характеризуется газовыделением при термическом разложении приповерхностного слоя ПММА в окрестности границы контакта с горячей частицей, несущественно влияет на характеристики процесса инициирования горения. При формировании горючей газовой смеси продуктов термического разложения полимера с окислителем в течение относительно короткого периода индукции до выполнения условий зажигания изменение интенсивности теплопередачи в окрестности границы контакта с локальным источником нагрева в большей степени обусловлено снижением температуры последнего. При этом более или менее заметное влияние (до 5 %) выгорания на время задержки зажигания характерно для предельных (минимальных) условий реализации процесса. В этом случае длительность периода индукции превышает 3 с. В течение такого промежутка времени приповерхностный слой полимера прогревается до температуры интенсивного термического разложения на глубину около 0.5 мм, а относительная часть выгоревшего вещества в результате выделения продуктов разложения (горючих газов) не превышает 15 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных численных исследований взаимодействия ПММА с источником нагрева — горячей частицей в форме параллелепипеда — выделены три режима зажигания, характеризующиеся начальной температурой источника, временем задержки и расположением зоны зажигания в окрестности разогретой частицы. В диапазоне начальных температур горячей частицы, соответствующих первому режиму, зажигание происходит в малой окрестности основания горячей частицы с задержкой не более 0.5 с. В условиях второго режима зона зажигания формируется в окрестности боковой грани локального источника энергии в течение $0.5 \div 2.5$ с после на-

чала нагрева полимера. Третий режим соответствует зажиганию над горячей частицей с задержкой более 2.5 с. Установлено, что выгорание прогретой области приповерхностного слоя полимера слабо влияет (менее 5 %) на увеличение основной характеристики процесса — времени задержки зажигания. В момент инициирования горения степень термического разложения полимера (глубина превращения вещества) не достигает даже 15 % в сечении, соответствующем максимальному тепловому потоку от источника нагрева. В то же время изменение теплофизических свойств ПММА при его нагреве более существенно влияет на увеличение времени задержки зажигания (на $15 \div 25$ %), что обусловлено повышением аккумулирующей способности прогретой области полимера и увеличением теплоотвода за счет теплопроводности из приповерхностного слоя при умеренной температуре (до 400 К).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Потапкин А. В., Lee T.-S.** Экспериментальное исследование тяговых характеристик гибридного ракетного двигателя при различных способах подачи окислителя // *Физика горения и взрыва*. — 2004. — Т. 40, № 4. — С. 15–22.
2. **Cai G., Zhu H., Rao D., Tian H.** Optimal design of hybrid rocket motor powered vehicle for suborbital flight // *Aerospace Sci. Technol.* — 2013. — V. 25, N 1. — P. 114–124.
3. **Sun X., Tian H., Li Y., Yu N., Cai G.** Regression rate behaviors of HTPB-based propellant combinations for hybrid rocket motor // *Acta Astronaut.* — 2016. — V. 119. — P. 137–146.
4. **Cullis C. F., Hirschler M. M., Tao Q. M.** Studies of the effects of phosphorus-nitrogen-bromine systems on the combustion of some thermoplastic polymers // *Eur. Polym. J.* — 1991. — V. 27, N 3. — P. 281–289.
5. **Асеева Р. М., Зайков Г. Е.** Горение полимерных материалов. — М.: Наука, 1981.
6. **Халтуринский Н. А., Лалаян В. М., Берлин А. А.** Особенности горения полимерных композиционных материалов // *Рос. хим. журн.* — 1989. — Т. 34, № 5. — С. 560–566.
7. **Булгаков В. К., Кодолов В. Н., Липанов А. М.** Моделирование горения полимерных материалов. — М.: Химия, 1990.
8. **Safronava N., Lyon R. E., Crowley S., Stoliarov S. I.** Effect of moisture on ignition time of polymers // *Fire Technol.* — 2014. — V. 51, N 5. — P. 1093–1112.
9. **Глушков Д. О., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А.** Об устойчивости зажигания смеси твердого топлива локальным источником ограниченной энергоемкости // *Физика горения и взрыва*. — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 54–60.
10. **Мак-Алеви Р. Ф., Кауан П. Л., Саммерфилд М.** Механизм воспламенения смесевых твердых топлив горячими газами // *Исследование ракетных двигателей на твердом топливе: сб. ст.* — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — С. 397–415.
11. **Гусаченко Л. К., Зарко В. Е., Рычков А. Д.** Зажигание и гашение гомогенных энергетических материалов световым импульсом // *Физика горения и взрыва*. — 2012. — Т. 48, № 1. — С. 80–88.
12. **Girdhar H. L., Arora A. J.** Ignition of composite solid propellants by the hot plate technique // *Combust. Flame*. — 1978. — V. 31. — P. 245–250.
13. **Гольдшлегер У. И., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г.** О механизме и закономерностях зажигания конденсированных систем дисперсным потоком // *Физика горения и взрыва*. — 1971. — Т. 7, № 3. — С. 319–332.
14. **Wang S., Chen H., Liu N.** Ignition of expandable polystyrene foam by a hot particle: An experimental and numerical study // *J. Hazard. Mater.* — 2015. — V. 283. — P. 536–543.
15. **Glushkov D. O., Strizhak P. A.** Heat and mass transfer at ignition of solid condensed substance with relatively low calorific power by a local energy source // *J. Eng. Thermophys.* — 2012. — V. 21, N 1. — P. 69–77.
16. **Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г.** Закономерности зажигания конденсированных взрывчатых систем при идеальном теплообмене на поверхности с учетом выгорания // *Инж.-физ. журн.* — 1965. — Т. 9, № 2. — С. 245–260.
17. **Виллюнов В. Н., Колчин А. К.** О зажигании конденсированных ВВ при кондуктивном подводе тепла от сред с плохой теплопроводностью // *Физика горения и взрыва*. — 1966. — Т. 2, № 3. — С. 101–109.
18. **Лоскутов Г. С., Сандрыкина Т. С.** Сопряженная задача кондуктивного теплообмена между нагретой частицей и реакционной средой // *Математическое моделирование аэротермохимических явлений*. — М.: Изд-во ВЦ АН СССР, 1974. — С. 145–155.
19. **Субботин А. Н.** Численное исследование зажигания конденсированных веществ проволоочкой, нагреваемой электрическим током // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2008. — Т. 17, № 5. — С. 29–34.
20. **Буркина Р. С., Микова Е. А.** Высокотемпературное зажигание реакционноспособного вещества горячей инертной частицей с конечным запасом тепла // *Физика горения и взрыва*. — 2009. — Т. 45, № 2. — С. 40–47.
21. **Глушков Д. О.** О влиянии выгорания на интегральные характеристики зажигания металлизированного смеси твердого топлива при

- локальном нагреве // Хим. физика и мезоскопия. — 2014. — Т. 16, № 1. — С. 52–59.
22. **Кузнецов Г. В., Стрижак П. А.** Зажигание конденсированных веществ при локальном нагреве. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010.
23. **Кузнецов Г. В., Стрижак П. А.** О возможности использования одномерной модели при численном анализе процесса зажигания жидкого конденсированного вещества одиночной нагретой частицей // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 6. — С. 78–85.
24. **Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В.** Физика и механика полимеров. — М.: Высш. шк., 1983.
25. **Варгафтик Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: ООО «Старс», 2006.
26. **Глушков Д. О., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А.** Зажигание полимерного материала одиночными горячими металлическими и неметаллическими частицами при диффузионно-конвективном тепломассопереносе в среде окислителя // Хим. физика. — 2014. — Т. 33, № 9. — С. 26–33.
27. **Glushkov D. O., Legros J.-C., Strizhak P. A., Zakharevich A. V.** Experimental and numerical study of heat transfer and oxidation reaction during ignition of diesel fuel by a hot particle // Fuel. — 2016. — V. 175. — P. 105–115.
28. **Липанов А. М., Болкисев А. А.** О расчете температурного поля в заряде смесового твердого топлива с учетом гетерогенности его теплофизических свойств // Хим. физика и мезоскопия. — 2012. — Т. 14, № 3. — С. 364–370.
29. **Люкшин П. А., Люкшин Б. А., Матолыгина Н. Ю., Панин С. В.** Определение эффективных теплофизических характеристик композиционного материала // Физ. мезомеханика. — 2008. — Т. 11, № 5. — С. 103–110.
30. **Nayer A.** The Metals Databook. — New York: McGraw-Hill, 1997.
31. **Bhattacharjee S., King M. D., Paolini C.** Structure of downward spreading flames: A comparison of numerical simulation, experimental results and a simplified parabolic theory // Combust. Theory Model. — 2004. — V. 8. — P. 23–39.
32. **Wu K. K., Fan W. F., Chen C. H., Liou T. M., Pan I. J.** Downward flame spread over a thick PMMA slab in an opposed flow environment: Experiment and modeling // Combust. Flame. — 2003. — V. 132. — P. 697–707.
33. **Ayani M. B., Esfahani J. A., Sousa A. C. M.** The effect of surface regression on the downward flame spread over a solid fuel in a quiescent ambient // Therm. Sci. — 2007. — V. 11. — P. 67–86.
34. **Tsai T.-H., Li M.-J., Shih I.-Y., Jih R., Wong S.-C.** Experimental and numerical study of autoignition and pilot ignition of PMMA plates in a cone calorimeter // Combust. Flame. — 2001. — V. 124, N 3. — P. 466–480.

*Поступила в редакцию 4/VII 2016 г.,
в окончательном варианте — 11/X 2016 г.*
