

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА ВО ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ

В. Г. Зверев, В. Д. Гольдин*, В. В. Несмелов, А. Ф. Цимбалюк

Томский государственный университет, 634050 Томск

* НИИ прикладной математики и механики при ТГУ, 634050 Томск

Проведено исследование процессов тепло- и массопереноса и свойств вспучивающихся огнезащитных составов ОВР-1, 336-11-88, СГК-1. Экспериментально определены потеря массы и кратность расширения материалов в зависимости от температуры. Дан анализ механизмов, посредством которых достигается огнезащитный эффект при использовании данных материалов. Представлена новая математическая модель, позволяющая прогнозировать состояние защищаемых конструкций при воздействии тепловых нагрузок, характерных для условий пожара. Проведено сопоставление результатов численных расчетов с данными огневых испытаний и показано их хорошее взаимное соответствие.

Большинство конструкционных материалов обладают высокой чувствительностью к воздействию огня. Металлические и железобетонные конструкции при достижении предельных температур теряют свою прочность, древесина и полимеры при нагревании разрушаются и способствуют распространению огня. Уровень температуры, при котором наступают необратимые последствия, сравнительно невысок. Стальные конструкции теряют несущую способность при $720 \div 770$ К, алюминиевые — при 470 К, полимеры и древесина при 470 К разлагаются с выделением горючих газообразных [1].

Одним из перспективных путей повышения огнестойкости материалов к тепловому воздействию пожара является использование различных огнезащитных покрытий. Наиболее эффективны многокомпонентные композиции органической или неорганической природы, способные вспучиваться под воздействием высоких температур с образованием пористого коксового слоя с низкой теплопроводностью. В этом направлении хорошо зарекомендовали себя покрытия лакокрасочного типа, обеспечивающие при минимальной начальной толщине (несколько миллиметров) высокие теплоизоляционные свойства вследствие многократного изменения объема при нагревании.

Создание новых, более совершенных рецептур и их практическое применение требуют исследования огнезащитных свойств вспучивающихся материалов и разработки математических моделей, позволяющих прогнозировать

тепловое состояние конструктивных элементов технических сооружений при воздействии пожаров различной природы, интенсивности и длительности.

Следует отметить, что исследование тепло- и массопереноса в материалах, обладающих способностью в несколько раз увеличивать свой объем при нагревании, сопряжено со значительными трудностями, которые вызваны совместным протеканием процессов переноса тепла и массы в толще покрытия и процесса вспучивания. Детальный механизм физико-химических превращений для большинства применяемых на практике композиций малоизучен. По этой причине при математическом моделировании тепло- и массопереноса приходится опираться на интегральные характеристики вспучивающегося материала, такие как потеря массы, предельное изменение объема, начальное и конечное значения плотности, пористости и т. д.

В литературе имеется сравнительно небольшое количество работ, посвященных моделированию тепло- и массопереноса в подобного рода системах [2–5]. Различаются два основных подхода: модели, в основу которых положена сильная идеализация процесса с ориентацией на характеристики материала в начальном и конечном состояниях, и модели, детализирующие многообразие процессов в покрытии при воздействии на него потоков тепла.

Основная концепция первого подхода (фронтальные модели [2]) состоит в предположении, что все превращения в материале проис-

ходят в бесконечно тонком слое, называемом фронтом, при известной температуре T_* . Указанная зона (фронт) разделяет начальное и конечное состояния. В [3] показано, что фронтовая модель может быть сведена к обобщенной задаче Стефана и воспроизводит качественные особенности изменения температуры поверхности подложки, находящейся под покрытием. Преимуществом является сравнительно небольшое количество параметров, используемых при моделировании (теплофизические характеристики покрытия в начальном и конечном состояниях, температура и теплота процесса вспучивания). Сильная идеализация процесса вспучивания ограничивает применимость данных моделей. Практически невозможно их использование для композиций, имеющих несколько характерных температур вспучивания.

Более общая модель изложена в [4]. При математическом описании использовались уравнения неразрывности, движения газа в форме закона Дарси, сохранения энергии для пористой среды и уравнения механики полимеров в зоне пластичности. Для реализации таких моделей необходимо знание большого количества дополнительных характеристик, связанных с деформацией и реологией материала. Определение последних представляет собой довольно сложную задачу и требует постановки специальных экспериментов. Модель сквозного характера, также не выделяющая фронта вспучивания, рассмотрена в [5], однако ее применение затруднено для вспучивающихся композиций с незначительным изменением массы.

В силу изложенного значительный интерес представляют собой модели, замыкающиеся на интегральные характеристики, удобные в практическом применении и обладающие общностью по отношению к широкому классу вспучивающихся материалов.

Цель настоящей работы — исследование различных по химическому составу вспучивающихся огнезащитных покрытий лакокрасочного типа, анализ общих закономерностей их поведения в условиях повышенной температуры и огневого воздействия, а также разработка математической модели, позволяющей осуществлять тепловое проектирование огнезащиты с использованием вспучивающихся материалов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись огнеза-

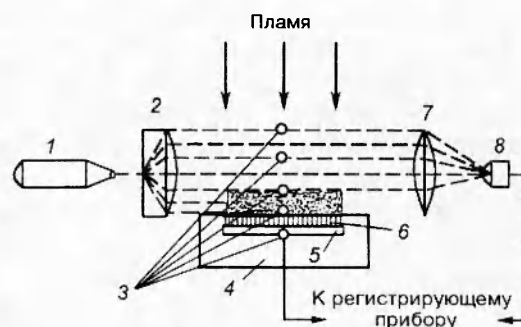


Рис. 1. Схема испытаний вспучивающихся покрытий:

1 — лазер, 2 — линза, 3 — хромель-алюмелевые термомпары, 4 — теплоизоляция, 5 — стальная пластина, 6 — слой огнезащитного покрытия, 7 — фокусирующее устройство, 8 — фотоприемник

щитные вспучивающиеся композиции ОВР-1, ЗЗБ-11-88, СГК-1*. Изучение их свойств проводилось в два этапа: в условиях изотермического нагрева и при огневом воздействии на металлическую подложку, защищенную вспучивающимся покрытием.

На первом этапе исследований использовалась методика, описанная в [6]. Образцы материалов в виде таблеток диаметром 7 мм, толщиной $4 \div 5$ мм помещали в тонкостенную трубку из нержавеющей стали, медленно нагревали в печи в атмосфере инертного газа (азот) до заданной температуры, а затем выдерживали при этой температуре в течение $14 \div 20$ мин, когда полностью прекращалась потеря массы и изменение геометрических размеров образцов. Считалось, что при заданной температуре термостабилизации физико-химические и механические процессы завершались. Массу и размеры образцов измеряли до и после проведения эксперимента, что дало возможность изучить предельные характеристики испытуемых материалов (кратность расширения, плотность, степень газификации) в зависимости от температуры и выявить общие закономерности физико-химических процессов, протекающих в композициях различного состава при нагреве.

Для проведения огневых испытаний использовался экспериментальный стенд [7], принципиальная схема которого показана на рис. 1. Слой огнезащитного покрытия с начальной толщиной 2,5 мм наносился на поверхность стальных пластин размером 100×100 ×

*Материалы предоставлены Московским институтом теплотехники.

2 мм. Боковые грани и тыльная сторона пластин изолировались от окружающей среды слоем стекловолна и асбеста. На тыльной стороне металлической пластины и на поверхности покрытия заделывались хромель-алюмелевые термопары толщиной 50 мкм. В связи с изменением положения поверхности при вспучивании для обеспечения плотного контакта термопары с материалом использовалось специальное прижимное устройство. Усилие поджатия подбиралось таким образом, чтобы термопара не поглощалась вспучивающимся слоем и не оказывала влияния на рост его толщины.

Для непрерывной регистрации изменения геометрических размеров огнезащитного слоя использовалась оптическая система, состоящая из лазера (ЛГ-75), линзы, фокусирующего устройства и фотоприемника. При изменении геометрических размеров образца, нанесенного на металлическую подложку, расширенный с помощью линзы лазерный луч частично перекрывался, что приводило к уменьшению светового потока на экране фотоэлемента и позволяло регистрировать положение границы раздела сред в пространстве и времени при воздействии теплового потока на поверхность покрытия.

Для измерения температур в газовой фазе и дополнительного контроля за положением границы раздела сред на различных расстояниях от поверхности устанавливалась гребенка термопар, жестко закрепленных относительно металлической пластины. При воздействии высокотемпературного потока газа термопары последовательно поглощались вспучивающимся слоем, что дало возможность проследить динамику развития процесса и деформации покрытия. Следует отметить, что такой метод контроля применялся ранее в работе [8]. На стенде одновременно устанавливалось до четырех пластин с нанесенным огнезащитным покрытием и датчики суммарного (ФОА) и лучистого (ФЛА) тепловых потоков, позволяющие контролировать тепловую нагрузку при проведении испытаний.

Эксперимент проводился следующим образом. Один из образцов устанавливался против стационарного источника конвективного нагрева (ацетиленокислородной горелки) так, чтобы плоскость нагреваемой поверхности располагалась по нормали к вектору скорости набегающего потока и подвергалась воздействию пламени в течение заданного времени. После окончания отжига пламя перекрывалось заслонкой, и в рабочее положение уста-

навливался другой образец либо один из датчиков теплового потока. Сигналы с термопар, фотоприемника и датчиков теплового потока записывались на осциллографе Н-115. После проведения испытаний по показаниям датчиков определялись конвективная и лучистая составляющие теплового потока, рассчитывался коэффициент теплоотдачи α .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Экспериментальные зависимости потери массы $\Delta m/m_0 = (m_0 - m)/m_0$, степени расширения θ/θ_{\max} (где $\theta = (h_T - h_0)/h_0$, $\theta_{\max} = (h_{\max} - h_0)/h_0$) и плотности ρ/ρ_0 исследуемых материалов в зависимости от температуры T , полученные при изотермическом нагреве, показаны на рис. 2 (m , h_T , ρ — масса, толщина, плотность образцов соответственно при температуре термостабилизации T ; индексом нуль обозначены начальные значения соответствующих величин, а индексом \max — максимальные значения). Испытания показали, что исследуемые составы ОВР-1, 336-11-88, СГК-1, имеющие начальную плотность $\rho_0 \approx 1000, 1070$ и 900 кг/м^3 соответственно, обладают различной предельной степенью (кратностью) расширения θ_{\max} при нагревании до 900 К, что вызвано различиями в химическом составе и соответственно в механизмах физико-химических превращений под воздействием высоких температур. Для материалов ОВР-1, 336-11-88 и СГК-1 $\theta_{\max} \approx 0,85, 1,45, 19$ соответственно. Как видно из рис. 2, процесс вспучивания и потери массы указанных огнезащитных составов протекает в одну или несколько стадий. Разная степень газификации и структура пористого каркаса материалов, характеризующиеся величинами $(1 - \rho/\rho_0)_{\max}$ и θ_{\max} соответственно, приводят к различному термическому сопротивлению огнезащитного слоя, которое определяется коэффициентом конвективного теплообмена, толщиной и теплопроводностью покрытия в заданных температурных диапазонах. Так, для материала ОВР-1 (см. рис. 2, а), термическое разложение которого начинается при температуре 330 К, основным фактором влияния на огнезащитную способность до момента достижения $T \approx 450 \text{ К}$ является вдув газобразных продуктов разложения, приводящий к уменьшению коэффициента теплообмена и тем самым к снижению внешнего конвективного теплового потока. Расширение материала несколько «запаздывает» и начинается при

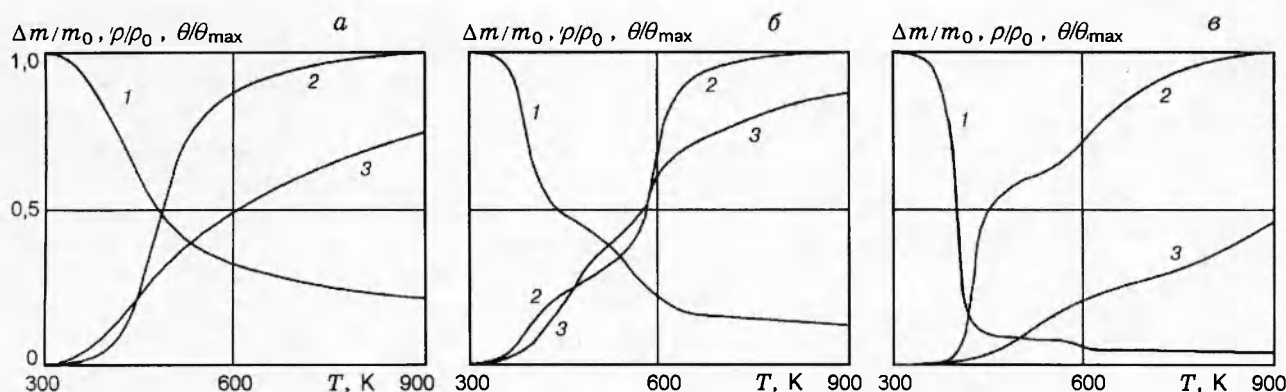


Рис. 2. Плотность ρ/ρ_0 (1), степень расширения θ/θ_{\max} (2), потеря массы $\Delta m/m_0$ (3) вспучивающихся материалов ОВР-1 (а), 336-11-88 (б), SGK-1 (в) в зависимости от температуры

$T \approx 375$ К. Увеличение толщины происходит вследствие образования пористой структуры под действием газов пиролиза полимерных составляющих композиции. Максимальные значения производных dm/dT и dh/dT приходятся на температуры $T_m \approx 430$ К и $T_h \approx 475$ К соответственно. Конечная плотность материала при нагревании до 900 К составляет $\approx 22\%$ от начальной.

Материал 336-11-88 (см. рис. 2,б) разлагается по двустадийной схеме, о чем свидетельствует поведение кривых $\Delta m/m_0(T)$, $\theta(T)$. Первая стадия протекает в диапазоне температур $330 \div 500$ К, вторая — при $500 < T < 800$ К. Характерно, что до 600 К возрастание толщины примерно пропорционально уносу массы. При повышении температуры до 900 К материал теряет $\approx 85\%$ массы и конечная плотность составляет $\approx 12\%$ начальной. Сдвиг характерных точек, соответствующих экстремальным значениям dm/dT и dh/dT , составляет $50 \div 70$ К, причем в отличие от ОВР-1 наблюдается «запаздывание» уноса массы, что, вероятно, связано с увеличением кратности расширения материала.

Для материала SGK-1 (см. рис. 2,в) характерно значительное преобладание процесса вспучивания над процессом выделения газообразных в формировании огнезащитных свойств покрытия. Начиная с $T \approx 380$ К при потере $1 \div 2\%$ массы имеет место резкое увеличение толщины покрытия. К концу первой стадии процесса ($T \approx 500$ К) толщина огнезащитного слоя возрастает в $10 \div 12$ раз при потере массы менее 10% . Данное обстоятельство связано с расширением газообразных продуктов в замкнутых порах материала в начальной

стадии процесса. Температурный диапазон, характеризующий «запаздывание» выделения газообразных по сравнению с ростом $h(T)$ увеличивается до ≈ 100 К. Для SGK-1 основную роль в создании огнезащитного эффекта играет процесс расширения слоя. Так, при нагревании до 900 К потеря массы составляет не более 45% от начальной, в то время как увеличение толщины огнезащитного слоя достигает значения $\theta_{\max} \sim 19$. Предельное значение плотности материала составляет $8 \div 10\%$ от начального.

Анализ кривых θ/θ_{\max} на рис. 2 показывает, что общим свойством вспучивающихся гетерогенных составов является асимптотический выход при расширении на предельное значение θ_{\max} , индивидуальное для каждого материала. Вид данных кривых, в первую очередь, связан с особенностями формирования пористой структуры прококсованного слоя. В экспериментах зафиксирован как одностадийный, так и двустадийный характер вспучивания. В первом случае кривая θ/θ_{\max} имеет S-образный вид (кривая 2 на рис. 2,а), во втором случае — это характерное плато, разделяющие стадии (кривые 2 на рис. 2,б,в). Анализ данных рис. 2, полученных при изотермическом нагреве, позволил предложить для описания свойства вспучивания обобщенную эмпирическую зависимость вида

$$\frac{\theta}{\theta_{\max}} = \sum_{j=1}^n \frac{k_j c_j}{k_j + c_j},$$

где $k_j = k_{0,j} \exp(-E_j/RT)$, c_j — константы; T — температура; R — универсальная газовая постоянная; E_j — аналог энергии активации, $j = 1, 2$ — индекс стадии; n — общее число стадий. Коэффициенты данной зависимо-

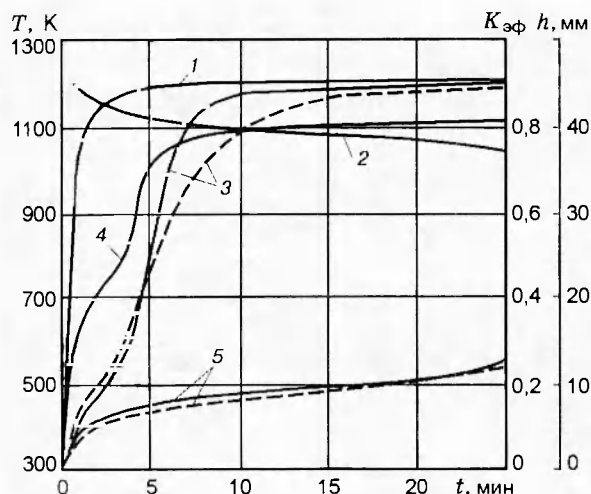


Рис. 3. Температура поверхности покрытия T_w (4) и защищенной T_s (5) и незащищенной T_m (1) подложки, толщина покрытия h (3), коэффициент эффективности $K_{эф}$ (2) в зависимости от времени t :

сплошные линии — эксперимент, штриховые — расчет

сти для материала ОВР-1 составляют: $c_1 = 1$, $k_{0,1} = 9,0 \cdot 10^5$, $E_1/R = 6600$ К, $n = 1$; для состава 336-11-88: $c_1 = 0,28$, $k_{0,1} = 8,0 \cdot 10^6$, $E_1/R = 7000$ К, $c_2 = 0,72$, $k_{0,2} = 3,5 \cdot 10^9$, $E_2/R = 13100$ К, $n = 2$; для СГК-1: $c_1 = 0,54$, $k_{0,1} = 2,1 \cdot 10^{21}$, $E_1/R = 21500$ К, $c_2 = 0,46$, $k_{0,2} = 1,0 \cdot 10^5$, $E_2/R = 7600$ К, $n = 2$.

Температурные зависимости потери массы и увеличения объема материала при нагревании оказывают непосредственное влияние на плотность, теплоемкость, теплопроводность огнезащитного слоя и, в конечном итоге, на огнезащитную способность покрытия. Стимулирование или подавление одного из процессов при создании новых рецептов огнезащитных покрытий позволяет целенаправленно формировать композиции, эффективно работающие в области высоких или низких температур в зависимости от условий их практического применения.

На рис. 3 приведена типичная осциллограмма записи регистрируемых параметров (температура поверхности покрытия, подложки, толщина покрытия) при огневых испытаниях огнезащитного состава СГК-1, нанесенного на стальную пластину и подвергнутого воздействию пламени ацетиленокислородной горелки. В начальные моменты времени ($t <$

30 с) наблюдается резкое увеличение температуры поверхности покрытия (кривая 4) до ≈ 500 К и температуры поверхности подложки (кривая 5) до ≈ 350 К. В связи с сильным градиентом температур по толщине покрытия и малым размером реакционной зоны вспучивание начинается в узком подповерхностном слое, поэтому суммарный рост толщины огнезащитного слоя незначителен. Выделение газообразных также мало (см. рис. 2, в), и материал работает в режиме инертного прогрева. К моменту времени $t \approx 2$ мин температура подложки достигает значения $T_s \approx 410$ К и начинается интенсивный рост толщины покрытия (кривая 3), которая увеличивается до ≈ 8 мм и приводит к блокированию теплового потока, падающего на поверхность, в связи с изменением структуры и теплофизических характеристик реагирующего слоя. При $t > 2$ мин скорость возрастания температуры металлической пластины замедляется. В процесс постепенно вовлекаются глубинные слои материала, которые по мере прогрева способствуют увеличению толщины покрытия. При $t \approx 8$ мин толщина огнезащитного слоя достигает $42 \div 44$ мм, что соответствует 20-кратному увеличению защитного слоя. Дальнейшее прогревание приводит к медленному росту температуры подложки со скоростью $0,05$ К/с. При $t \approx 20$ мин от начала прогрева температура находящейся под покрытием металлической пластины не превышает 500 К.

Представляет интерес оценка эффективности огнезащитного состава в условиях достаточно большого времени прогрева. С этой целью в заданных условиях теплообмена (температура газового потока $T_f = 1220$ К, конвективная составляющая коэффициента теплоотдачи $\alpha_k = 66,1$ Вт/($m^2 \cdot K$)) был осуществлен нагрев стальной пластины без огнезащитного слоя. Зависимость температуры незащищенной пластины от времени (кривая 1) приведена на рис. 3. Расчет коэффициента эффективности осуществлялся по формуле [6]

$$K_{эф} = \frac{T_m(t) - T_s(t)}{T_m(t) - T_{s,0}}$$

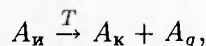
где T_m — температура незащищенной пластины из металла, T_s — защищенной покрытием СГК-1, $T_{s,0}$ — в момент времени $t = 0$.

Зависимость $K_{эф}(t)$ (кривая 2) на рис. 3 свидетельствует о высокой эффективности материала СГК-1 при длительных временах теплового воздействия ($K_{эф} \geq 75\%$ в промежуток времени $\approx 0,5$ ч). Дальнейшее увеличение

эффективности этого покрытия может быть достигнуто введением в композицию добавок, способствующих большей степени расширения и уменьшению теплопроводности слоя, что в итоге позволит уменьшить тепловой поток, поступающий через покрытие на подложку.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Результаты проведенных испытаний позволили построить физическую модель, опирающуюся на общие свойства огнезащитных покрытий, подвергающихся воздействию интенсивных тепловых нагрузок, характерных для условий пожара. На рис. 4 изображена схема процесса и используемая система координат. Будем рассматривать вспучивающийся материал как пористую двухфазную однотемпературную реагирующую сплошную среду, которая включает в себя собственно твердый материал и газообразные продукты разложения. Вспучивание сопровождается потерей массы твердого материала. Не детализируя на данном этапе процесс его термической деструкции, будем придерживаться следующей схемы химических превращений:



где A_n , A_k , A_g — символы исходного вещества, кокса и газообразных продуктов разложения. Считаем, что материал при нагревании расширяется в одном направлении, что отвечает физической картине большинства вспучивающихся

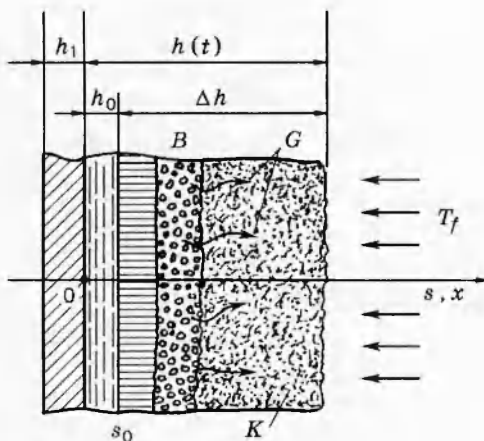


Рис. 4. Схема нагрева вспучивающегося покрытия и система координат:

K — слой кокса, G — поток газов фильтрации, B — область вспучивания материала

ся покрытий при воздействии тепла. Обуглероженный слой кокса представляет собой жесткую систему, которая не имеет усадки вследствие химического или механического взаимодействия его внешней поверхности с пламенным потоком.

Слой вспучивающегося материала (см. рис. 4), имеющий начальную толщину h_0 , нанесен на подложку толщиной h_1 . Пусть x — эйлерова, а s — лагранжева координаты, начала которых находятся на поверхности подложки, а направление совпадает с нормалью к ней и противоположно направлению внешнего теплового потока. Лагранжева координата жестко связана с деформируемым материалом. В начальный момент времени $t = 0$ обе координаты совпадают ($s = x$) и нагреваемой поверхности покрытия соответствуют значения $s_0 = x_0 = h_0$. Ее последующее положение в процессе нагрева определяется выражением $x = h(t)$.

Элементарный образец вспучивающегося материала, который в начальный момент имел массу δm_0 и занимал объем δV_0 , в результате вспучивания и потери массы имеет объем δV и массу δm . Определим относительные изменения массы и объема образца в связи с изменением его термодинамических параметров:

$$m = \frac{\delta m}{\delta m_0}, \quad \bar{\theta} = \frac{\delta V}{\delta V_0}. \quad (1)$$

В деформируемом объеме δV доля твердого вещества (t) и газа (g) составляют соответственно

$$\varphi_t = \frac{\rho_0 \bar{m}}{\rho_t \bar{\theta}}, \quad \varphi_g = 1 - \varphi_t = 1 - \frac{\rho_0 \bar{m}}{\rho_t \bar{\theta}}, \quad (2)$$

где ρ_t , ρ_0 — плотности материала твердого каркаса и покрытия при $t = 0$, φ_t и φ_g — их объемные доли. Текущая плотность композиции в произвольный момент времени определяется зависимостью

$$\rho = \rho_t \varphi_t + \rho_g \varphi_g \approx \rho_0 \frac{m}{\bar{\theta}}, \quad (3)$$

так как $\rho_g / \rho_t \approx 10^{-3}$ (ρ_g — плотность газа). Эйлерова и лагранжева координаты связаны между собой интегральным соотношением

$$x = \int_0^s \theta(y, t) dy, \quad (4)$$

что для координаты внешней поверхности покрытия дает следующее выражение:

$$h(t) = \int_0^{h_0} \theta(y, t) dy. \quad (5)$$

Интегральные законы сохранения массы и энергии в применении к деформируемому объему V материала могут быть записаны в виде [9]

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV = - \int_S (\rho \varphi v_n)_g dS, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_V [(\rho \varphi i)_\tau + (\rho \varphi i)_g] dV = \\ = \int_S (\rho \varphi i v_n)_g - \int_S q_n dS, \quad (7) \end{aligned}$$

где S — поверхность, ограничивающая объем V ; v_g — скорость фильтрации газообразных продуктов разложения относительно твердого каркаса; i_τ, i_g — удельные энтальпии твердой и газовой фаз; \mathbf{q} — вектор теплового потока; индекс n отвечает проекции на внешнюю нормаль к S .

При записи (6), (7) предполагалось, что просветность совпадает с пористостью, кинетические энергии газа и движущегося твердого материала малы по сравнению с их внутренней энергией и

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} \ll \frac{\partial}{\partial t} (\rho \varphi i)_\tau, \\ \frac{\partial p}{\partial t} \ll \frac{\partial}{\partial t} (\rho \varphi i)_g, \end{aligned}$$

где p — давление. Дополнительно в (7) пренебрегаем работой касательных напряжений при фильтрации газа. Полагая, что теплопередача осуществляется теплопроводностью, запишем вектор теплового потока в виде

$$\mathbf{q} = -\lambda_{\text{eff}} \text{grad } T.$$

Здесь и далее индексом eff обозначены эффективные значения соответствующих величин.

Заменим в (6), (7) интегрирование по поверхности S интегрированием по объему V , затем, переходя по формулам (1) к $V_0 \rightarrow 0$, получим следующий вид дифференциальных уравнений неразрывности и энергии в лагранжевой системе координат (s, t) :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{\theta}) + \frac{\partial}{\partial s} (\rho \varphi v)_g = 0, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \{ \bar{\theta} [(\rho \varphi i)_\tau + (\rho \varphi i)_g] \} + \frac{\partial}{\partial s} (\rho \varphi i v)_g = \\ = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\theta} \frac{\partial T}{\partial s} \right). \quad (9) \end{aligned}$$

Обозначим массовый поток газов фильтрации $G_g = (\rho \varphi v)_g$ и введем объемную теплоемкость пористой среды

$$(\rho c_p)_{\text{eff}} = (\rho \varphi c_p)_\tau + (\rho \varphi c_p)_g, \quad (10)$$

где $c_{p,\tau}, c_{p,g}$ — удельная теплоемкость твердого вещества и газа соответственно. Преобразуя левую часть (9) с учетом (10) и обозначений (1), (3), уравнения (8), (9) можно записать в виде

$$\rho_0 \frac{\partial m}{\partial t} + \frac{\partial G_g}{\partial s} = 0, \quad s \in (0, h_0), \quad (11)$$

$$\begin{aligned} (\rho c_p)_{\text{eff}} \bar{\theta} \frac{\partial T}{\partial s} + (c_p G)_g \frac{\partial T}{\partial s} = \\ = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\theta} \frac{\partial T}{\partial s} \right) + \rho_0 Q \frac{\partial m}{\partial t}. \quad (12) \end{aligned}$$

Здесь $Q = i_g - i_\tau$ — тепловой эффект перехода «твердое тело — газ» при вспучивании. Величина λ_{eff} определяется выражением

$$\lambda_{\text{eff}} = (\lambda \varphi)_\tau + (\lambda \varphi)_g + \lambda_R \varphi_g,$$

где λ_R — коэффициент лучистой теплопроводности [10].

Уравнения (11), (12) должны быть дополнены кинетическими уравнениями, описывающими потерю массы твердого вещества (\bar{m}):

$$\frac{\partial \bar{m}}{\partial t} = -\dot{M}(T, m) \quad (13)$$

— и рост объема материала (θ), а также дополнены связью (4) между эйлеровой и лагранжевой координатами, которая замыкается на локальную характеристику θ — кратность вспучивания. В настоящей работе предполагается, что скорость потери массы $\dot{M}(T, m)$ может быть определена из эксперимента путем решения обратной кинетической задачи, а величина $\theta(T)$ зависит только от температуры:

$$\bar{\theta}(T) = 1 + \theta(T) \quad (14)$$

— и определяется по данным изложенного выше эксперимента в условиях изотермического нагрева. Таким образом, $\dot{M}(T, m)$ и $\theta(T)$ индивидуально характеризуют вспучивающийся материал.

Рассмотрим постановку граничных условий. На наружной стороне ($s = h_0$) поверхности покрытия имеет место радиационно-конвективное взаимодействие с потоком пламени:

$$s = h_0 : \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\theta} \frac{\partial T}{\partial s} = \alpha(T_f - T) + \varepsilon_n \sigma (T_f^4 - T^4), \quad (15)$$

где ε_n — приведенная степень черноты, σ — постоянная Стефана — Больцмана, индекс f соответствует нагретому потоку (пламени).

На стыке «покрытие — подложка» выставляются условия идеального теплового контакта:

$$s = 0, \quad x = 0: \quad \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\theta} \frac{\partial T}{\partial s} = \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}, \quad (16)$$

$$T = T_1, \quad G_g = 0$$

(здесь и далее индекс 1 соответствует подложке).

Тепловое состояние в самой подложке описывается уравнением теплопроводности; при этом считается, что ее материал является инертным до уровня критических температур:

$$-h_1 < x < 0: \quad (\rho c_p)_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \right). \quad (17)$$

Граничное условие на тыльной стороне подложки предполагает ее теплоизоляцию:

$$x = -h_1: \quad \lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x} = 0. \quad (18)$$

В случае взаимодействия с окружающей средой здесь выставляется условие, аналогичное (15).

Начальные условия для системы уравнений (11)–(18) соответствуют тепловому равновесию между подложкой и покрытием:

$$t = 0: \quad T = T_1 = T_0, \quad \bar{m} = 1, \quad (19)$$

$$\bar{\theta} = 1, \quad \varepsilon = x.$$

Здесь индекс нуль соответствует начальным значениям.

Локальные величины \bar{m} и $\bar{\theta}$, замыкающие математическую модель, в принципе являются взаимосвязанными. Однако учет этого обстоятельства неизбежно приводит к дальнейшему усложнению модели. Следует отметить, что для предельных ситуаций имеет место вырождение указанных величин. При нагреве неразрушающегося пластического материала с замкнутой системой пор $\bar{m} \equiv 1$ и переменной является лишь величина $\bar{\theta}$. К этому случаю близки вспучивающиеся композиции с малой потерей массы, в различной степени он проявляется в области невысоких температур. Для недеформируемых материалов, применяемых в тепловой защите, $\bar{\theta} \equiv 1$, а переменной является только \bar{m} . В этом случае лагранжева и эйлерова координаты тождественно совпадают и модель (11)–(19) переходит в известную модель Ю. В. Полежаева [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ АНАЛИЗ

Численное решение сопряженной (покрытие — подложка) системы уравнений (11)–(19) осуществлялось на основе полностью неявной разностной схемы [11], имеющей первый порядок точности по времени и второй — по координате s . Использовалась неравномерная по толщине покрытия расчетная сетка со сгущением вблизи поверхности нагрева. Ввиду нелинейности данной системы, обусловленной значительным расширением материала в узком диапазоне температуры (см. рис. 2, в), при численном интегрировании применялся переменный шаг по времени. Для решения уравнения химической кинетики использовалась неявная схема Эйлера с первым порядком аппроксимации по времени. Граничное условие (15) линеаризовывалось по методу Ньютона, для получения решения системы уравнений (11)–(19) на каждом шаге по времени применялись итерации. Решение считалось найденным, если относительная ошибка составляла менее 0,1 % для любой точки профиля искомых функций.

На основе данной математической модели проведен расчет теплового состояния стальной пластины размерами 100 × 100 × 2 мм с нанесенным покрытием СГК-1 толщиной 2,5 мм в условиях описанного выше испытания в пламени горелки с температурой потока $T = 1220$ К. Учитывался сток тепла в теплоизоляцию с тыльной стороны пластины, которая состояла из 8- и 3-миллиметрового слоев стекловолна и асбеста соответственно. Сплошные кривые 4 и 5 на рис. 3 соответствуют измеренным значениям температуры наружной поверхности покрытия T_w и подложки T_s . Чтобы избежать дополнительных неточностей, связанных с использованием коэффициента теплообмена, кривая 4 была использована при численном моделировании в качестве граничного условия первого рода. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по температуре подложки при таком задании граничного условия позволяет полностью выявить адекватность модели при описании тепло- и массопереноса во вспучивающемся покрытии СГК-1. Из рис. 3 видно, что имеет место хорошее согласование между расчетной и измеренной температурами подложки на большом временном промежутке ($\approx 0,5$ ч). К концу периода отжига ($t \approx 25$ мин) температура подложки практически не растет, что соответствует установлению температурного профиля по толщине покрытия. Перепад тем-

температуры при этом составил $\Delta T \approx 550$ К. На рис. 3 показаны особенности нестационарного роста толщины покрытия h в эксперименте. При $t > 6$ мин кривая $h(t)$ выходит на асимптотическое значение. Это означает, что покрытие выработало резерв по вспучиванию в соответствии с реализованным по его толщине профилем температуры. Образовавшийся толстый обуглероженный слой (≈ 40 мм, кривые 3 рис. 3) имеет высокую пористость ($\approx 95\%$) и малую теплопроводность, что создает значительное сопротивление теплопередаче. Последнее приводит к сильному уменьшению теплового потока, в силу чего температура металлической пластины (кривая 5 на рис. 3) имеет низкий темп роста и ее значение в конце отжига составляет ≈ 550 К. По этой же причине температура T_s подложки невосприимчива и к характеру изменения тепловых условий при $t \approx 4$ мин на поверхности покрытия (изменение кривизны кривой 4 на рис. 3). Таким образом, покрытие СГК-1 является тепловым демпфером для подложки, гасящим колебания внешних тепловых условий.

Дальнейшее сравнение показало хорошее соответствие теоретических расчетов с результатами натуральных огневых испытаний образцов покрытий. Применение данной модели позволило в 1991–1995 гг. осуществить проектирование огнезащиты конструкций различного назначения от воздействия пожаров на основе использования указанных вспучивающихся покрытий.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы свойства огнезащитных вспучивающихся составов ОВР-1, 336-11-88, СГК-1. Разработана экспериментальная методика для совместной диагностики тепловых характеристик и деформации покрытия при нестационарном нагреве.

2. Предложена новая математическая модель для описания тепло- и массопереноса в огнезащитных вспучивающихся покрытиях, которая замыкается на интегральные характеристики — потерю массы и кратность расширения материала при вспучивании.

3. На основе сравнения с экспериментальными данными показано, что модель позволяет прогнозировать температуру подложки с

покрытием СГК-1 в условиях конвективного нагрева с хорошей для практических целей точностью.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-01-00971).

ЛИТЕРАТУРА

1. Романенков И. Т., Левитес Ф. А. Огнезащита строительных конструкций. М.: Стройиздат, 1991.
2. Buckmaster J., Anderson C., Nachman A. A model for intumescent paints // Int. J. Eng. Sci. 1986. V. 24, N 3. P. 263–276.
3. Anderson C. E., Dziuk Jr. J., Malloy W. A., Buckmaster J. Intumescent reaction mechanisms // J. Fire Sci. 1985. V. 3, N 3. P. 161–194.
4. Страхов В. Л., Чубаков Н. Г. Расчет температурных полей во вспучивающихся материалах // Инж.-физ. журн. 1983. Т. 45, № 3. С. 472–479.
5. Anderson C. E. (Jr.), Wauters D. K. A thermodynamic heat transfer model for intumescent systems // Int. J. Fire Sci. 1984. V. 3, N 3. P. 881–889.
6. Исаков Г. Н., Несмелов В. В. О некоторых закономерностях тепло- и массопереноса во вспучивающихся огнезащитных покрытиях // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 2. С. 57–63.
7. Несмелов В. В., Исаков Г. Н. Исследование термодеструкции полимеров при нестационарном нагреве в потоке высокотемпературного газа // Инж.-физ. журн. 1986. Т. 50, № 3. С. 373–379.
8. Гибов К. М., Капырина В. Я., Давличин Т. Х. Огнезащитные композиции на основе эпоксидной смолы // Пласт. массы. 1977. № 12. С. 46–47.
9. Седов Л. И. Механика сплошной среды. М.: Наука, 1976. Т. 1.
10. Полежаев Ю. В., Юревич Ф. Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976.
11. Гришин А. М., Берцун В. Н., Зинченко В. И. Итерационно-интерполяционный метод и его приложения. Томск: ТГУ, 1981.

Поступила в редакцию 6/VIII 1996 г.,
в окончательном варианте — 25/XII 1996 г.