

23. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б. и др. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
24. Баратов А.Н. Новые средства пожаротушения // Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева. — 1976. — 21, № 4. — С. 369—379.

143900, г. Балашиха, 6
ВНИИПО

Поступила в редакцию 18/VI 1992,
после доработки — 4/VIII 1993

УДК 536.24 + 614.841

Г.Н. Исаков, В.В. Несмелов

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА ВО ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Описана новая экспериментальная методика, позволяющая изучать закономерности тепло-массопереноса во вспучивающихся материалах. Для огнезащитного состава на основе хлорсульфированного полиэтилена и терморасширяющегося графита получены зависимости кратности вспучивания, потери массы и плотности от температуры отжига и скорости нагрева. Предложен критерий эффективности, позволяющий проводить сравнительный анализ теплозащитных свойств различных покрытий при огневых испытаниях.

Один из рациональных путей решения проблемы повышения огнестойкости конструкций и пожаро- и взрывобезопасности промышленных объектов — применение вспучивающихся покрытий [1—3]. Механизм их действия характеризуется способностью увеличиваться по толщине под воздействием высоких температур в десятки и более раз [1] за счет образования пеноподобного слоя с малой плотностью и теплопроводностью, в результате чего проникновение тепла в глубь материала существенно снижается.

Наибольшим распространением среди отечественных вспучивающихся покрытий пользуются составы типа ВПМ-2 [1—3] на основе смолы ММФ-50 и дициандиамида с добавками аммофоса или факкора, мелема, асбеста со стекловолокном [1, 2]. В последнее время в составах типа ВПМ-2 [3] стали использовать терморасширяющиеся графиты (ТРГ), в частности бисульфиты [2], которые значительно улучшают теплозащитные свойства покрытий за счет роста кратности вспучивания. Механизм терморасширения ТРГ основан на способности увеличиваться в объеме при прокаливании в диапазоне температур $\sim 800\text{—}1100\text{ К}$ за счет раздвижки пакетов плоскостей газами пиролиза [2], что в итоге приводит к существенному росту пористости. По-видимому, этот механизм аналогичен порообразованию в пеноматериалах [4], когда вспенивание гетерогенной смеси осуществляется газами разлагающегося порообразователя.

В данной работе определены основные характеристики тепло- и массопереноса и вспучивания огнезащитного состава [5, 6] на основе хлорсульфированного полиэтилена и ТРГ (условно обозначен SGK-1), а также проанализированы теплозащитные свойства в сравнении со стандартным покрытием ВПМ-2 [3].

Методика проведения экспериментов

Схема эксперимента показана на рис. 1. Она развивает методологию проведения тепловых испытаний полимеров и покрытий, предложенную в [7]. Исследуемый образец 5 в виде таблетки из огнезащитного материала высотой $h_n \approx 2 \div 6 \cdot 10^{-3}$ м помещается в трубку 2 из нержавеющей стали с внутренним диаметром $2R_y \approx 7 \cdot 10^{-3}$ м и длиной $\approx 5 \cdot 10^{-2}$ м, а затем разогревается в потоке нагретого газа (азота). При этом торцевая часть

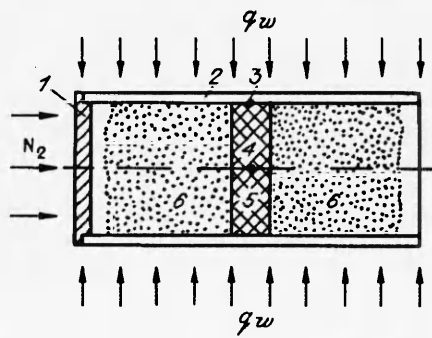


Рис. 1. Схема проведения эксперимента.

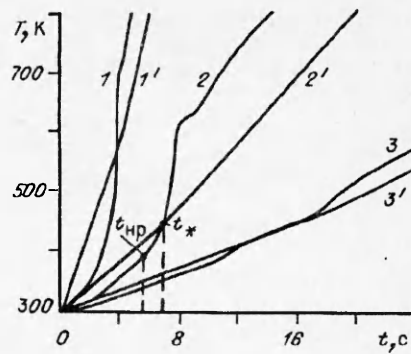


Рис. 2. Оциллограммы записи температур в центре образца (1—3) и на поверхности трубки (1'—3').

$$\frac{dT_w}{dt}, \text{K/c: } 1, 1' - 70 \pm 5, 2, 2' - 25 \pm 5, 3, 3' - 15 \pm 5.$$

закрывается пробкой 1 из асбокартона для предотвращения затекания нагретого газа в полость трубки. Температура $T_{\text{ц}}$ в центре вспучивающегося образца b и температура T_w на границе контакта образца и трубки измеряются в зависимости от времени t с помощью термпар 3, 4 типа ХА (толщина проволоки $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ м).

Под воздействием внешнего теплового потока тонкостенная трубка разогревается в линейном режиме в течение заданного промежутка времени, а затем быстро охлаждается потоком холодного азота ($T_c \leq 300$ К). После этого измеряются потеря массы $\Delta m = m_n - m_s$ (погрешность $\sim 10^{-8}$ кг) и удлинение $\Delta h = h_s - h_n$ (погрешность $\sim 10^{-4}$ м) исследуемого образца (индексы n и s соответствуют начальному и конечному состояниям образца). Из-за малости толщины стенки трубки ($\Delta R \approx 5 \cdot 10^{-4}$ м) уже при $t > 0,1$ с температуры внутренней и наружной поверхностей выравниваются, и она может служить калориметром для измерения теплового потока q_w [8] по линейно изменяющейся температуре T_w на границе $r = R_s$ (рис. 2). Время t соответствует значению критерия Фурье $Fo_m = a_m t / R_s^2 = 0,5$ [8] (a_m — температуропроводность металла, из которого изготовлена трубка).

Типичные оциллограммы температур $T_{\text{ц}}(t)$ и $T_w(t)$ исследуемых образцов при различных скоростях нагрева dT_w/dt приведены на рис. 2. С момента времени $Fo > Fo_s$ ($Fo_s = a_s t / R_s^2$ — критерий Фурье для образца с температуропроводностью a_s) температуры $T_{\text{ц}}(t)$ и $T_w(t)$ линейные, что свидетельствует об установлении квазистационарного режима нагрева трубки с образцом. До момента начала физико-химических превращений $t_{\text{пр}}$ образец прогревается как инертное тело под воздействием теплового потока q_w .

Затем при $T_{\text{ц}} \approx 370 \div 400$ К вследствие начинающихся структурных и термохимических превращений наблюдается резкое увеличение $T_{\text{ц}}$, связанное с экзотермическим разогревом образца. Начиная с момента t_* $T_{\text{ц}} > T_w$.

Проведены измерения кратности вспучивания $\Delta h/h_n$ и относитель-

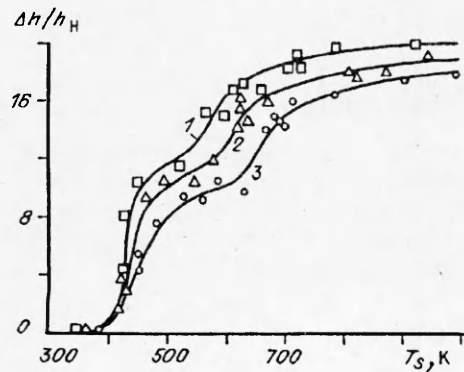


Рис. 3. Зависимость кратности вспучивания $\Delta h/h_n$ от T_s .

$$\frac{dT_w}{dt}, \text{K/c: } 1 - 70, 2 - 25, 3 - 15.$$

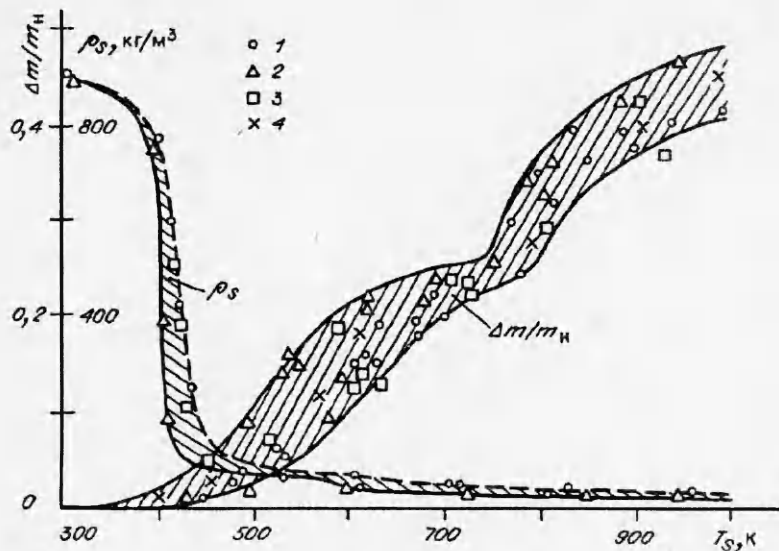


Рис. 4. Зависимость потери массы $\Delta m/m_n$ и плотности ρ_s от T_s .

$$\frac{dT_w}{dt}, \text{ K/c: } 1 - 15, 2 - 25, 3 - 70, 4 - 0,1.$$

ной потери массы $\Delta m/m_n$ в зависимости от температуры отжига T_s при различных скоростях нагрева dT_w/dt . Результаты измерений приведены на рис. 3, 4. На рис. 4 показана также зависимость текущей плотности ρ_s от температуры отжига T_s . Видно, что процесс термических превращений в материале протекает в две стадии: при $370 < T_s < 550 \text{ K}$ $\Delta h/h_n \sim 12$ (первая стадия), а при $550 < T_s < 1000 \text{ K}$ $\Delta h/h_n \sim 20$ (вторая стадия). С увеличением скорости нагрева кривые $\Delta h/h_n(T_s)$ смещаются влево-вверх. В то же время существенное изменение ρ_s протекает до $T_s \approx 425 \text{ K}$ при незначительном уменьшении массы ($\Delta m/m_n \sim 10 \%$).

Эти данные позволяют утверждать, что в процессе формирования пористой структуры на начальном этапе нагрева основную роль играют газообразные продукты терморазложения компонентов, содержащихся в материале. Аналогичное смещение зависимостей $\frac{\Delta h}{h_n}(T_s)$ относительно кривых $\rho_s(T_s)$ отмечено в [9]. По-видимому, опережение процесса вспучивания над процессом газовыделения характерно для всех огнезащитных покрытий подобного типа.

В связи с этим определение термокинетических параметров деструкции таких материалов традиционными способами по кривым потери массы $\Delta m(T_s)$ оказывается несостоятельным и их необходимо определять, используя информацию с экспериментальных кривых $T_n(t)$ и $T_w(t)$.

Предположим, что в рамках формально-кинетического подхода процесс термодеструкции вспучивающегося состава описывается одной брутто-реакцией типа $a_{\text{тв}} \rightarrow b_{\text{тв}} + c_{\text{газ}}$, тепловыделение от которой можно представить в виде

$$W(T_s) = Q_s k_{\text{в}} (\rho_s - \rho_{\text{к}}) \exp(-E_s/RT_s). \quad (1)$$

Уравнение энергии для условий проводимого эксперимента будет иметь следующий вид:

$$\rho_s c_{\text{ps}} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \frac{\lambda_s}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) - \rho_s c_{\text{ps}} u_s \frac{\partial T_s}{\partial z} + W \quad (2)$$

T_s, K	$\lambda_s / \rho_s c_{ps} \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	$\rho_s c_{ps} \cdot 10^{-6}, \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$	$\frac{\Delta h}{h_H}$	$h_H \cdot 10^3, \text{ м}$
400	0,5	1,00	1,00	6,0
450	1,2	1,00	7,5	1,53
500	2,4	1,15	10	1,88
550	5,5	1,15	11,3	2,82
600	6,0	1,10	13	2,80
650	5,6	1,10	16	2,37
700	5,0	1,05	17	2,26
750	3,0	1,00	17,5	1,80

с начальным и граничными условиями

$$T_s(r, z, 0) = T_{сн}, \quad (3)$$

$$-\lambda_s \frac{\partial T_s(R_s, z, t)}{\partial r} = \begin{cases} q_w = \text{const} & \text{при } t \leq t_*, \\ q_{w1} = \text{const}_1 & \text{при } t > t_*, \end{cases} \quad (4)$$

$$-\lambda_s \frac{\partial T_s(r, h_s/2, t)}{\partial z} = \alpha_z (T_{ez} - T_{sz}) = q_{wz}, \quad (5)$$

$$\lambda_s \frac{\partial T_s(0, z, t)}{\partial r} = \lambda_s \frac{\partial T_s(r, 0, t)}{\partial z} = 0. \quad (6)$$

В выражениях (1)–(6) приняты следующие обозначения: t — время; T — температура; r, z — поперечная и продольная координаты; q — тепловой поток; ρ, c_p, λ — плотность, теплоемкость, теплопроводность вспучивающегося материала; u_s, R_s — скорость вспучивания и внутренний радиус трубки; T_{ez}, α_z — температура и коэффициент теплоотдачи в газовых объемах вблизи торцов вспучивающегося образца; E_s, Q_s, k_{0s} — энергия активации, тепловой эффект и предэкспонент реакции термодеструкции; R — универсальная газовая постоянная; индексы: н — начальное, к — конечное, с — образец, w — поверхностное, * — характерное, ц — центральное, e — газ.

Поскольку процесс вспучивания совмещен по времени с процессом термодеструкции, оценим длину образца h_H в диапазоне времени $0 < t \leq t_*$, когда влиянием тепло- и массопереноса вдоль оси z можно пренебречь. Для этого случая необходимо в уравнении (2) приравнять нулю соответствующую группу членов, т.е. решить уравнение

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) - \rho_s c_{ps} u_s \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0 \quad (7)$$

с граничными условиями (5), (6).

В зоне вспучивания $-h_s/2 \leq z \leq h_s/2$ решение имеет вид

$$q_z = q_{wz} \exp \left(-\frac{u_s}{a_s} \frac{h_s - h_H}{2} \right). \quad (8)$$

Для определения h_H предположим (с точностью до 1%), что распределение тепловых потоков вдоль оси z отсутствует, т.е. $q_z/q_{wz} \leq 0,01$. Тогда из выражения (8) имеем

$$\ln(0,01) \geq -\frac{dh_s}{dt} \frac{h_s - h_H}{2a_s}, \quad (9)$$

где $\frac{dh_s}{dt} = u_s$. Разрешая (9) относительно $(h_s - h_H)$ и полагая в силу квазистационарности процесса прогрева металлической трубки, образца и газовых

объемов вблизи его торцов, что скорости прогрева равны dT_w/dt , получим приближенное выражение для оценки величины h_n :

$$h_n \geq \frac{18,4\lambda_s(T_s - T_{\infty})}{\rho_s c_{ps} (\Delta h/h_n)^2 dT_w/dt} \quad (10)$$

Анализ (10) показывает, что с уменьшением температуропроводности вступенного слоя ($d_s = \lambda_s/\rho_s c_{ps}$), а также с увеличением dT_s/dt и $\Delta h/h_n$ величина h_n уменьшается. Для примера в таблице приведены оценки h_n , которые выбирались для условий проводимого эксперимента при определении зависимости $\Delta h/h_n = f(T_s)$ в диапазоне изменения $\Delta h/h_n = 1 \div 20$ для скоростей прогрева $dT_s/dt \sim 25$ К/с (см. рис. 3). Видно, что при $h_n > 6 \cdot 10^{-3}$ м теплопереносом вдоль оси z можно пренебречь, причем с увеличением dT_s/dt величина h_n уменьшается.

Определение кинетических параметров

Макрокинетические параметры экзотермической реакции в твердом теле могут быть найдены с помощью хорошо разработанной теории твердофазного зажигания [7]. По аналогии с процессами зажигания твердых топлив рассмотрим адиабатический режим протекания реакции (1), который реализуется в трубках при $T_s > T_*$ (за T_* принимается температура в точке пересечения кривых $T_{\infty}(t)$ и $T_w(t)$, см. рис. 2). Тогда приближенно выполняется соотношение

$$\rho_s c_{ps} \left. \frac{dT_{\infty}}{dt} \right|_{t=t_*} = W(T_*), \quad (11)$$

логарифмируя которое, получим выражение для определения E_s и $Q_s k_{0s}$

$$\ln \left(\frac{\rho_s c_{ps}}{\rho_s - \rho_k} \left. \frac{dT_{\infty}}{dt} \right|_{t=t_*} \right) = \ln(Q_s k_{0s}) - \frac{E_s}{R} \frac{1}{T_*}. \quad (12)$$

Величины T_* и dt_{∞}/dt находятся непосредственно по кривым $T_{\infty}(t)$ и $T_w(t)$, а значения ρ_s и ρ_k — по кривым $\rho_s(T_s)$ (см. рис. 4).

Для определения объемной теплоемкости $\rho_s c_{ps}$ исследуемый образец предварительно отжигается до заданной T_s в печи, а затем охлаждается до $T_{\text{ст}}$ с последующим разогревом в линейном режиме. Полагая, что в диапазоне $T_{\text{ст}} < T < T_s$ теплофизические характеристики предварительно отожженного образца постоянны, в расчете используем аналитическое решение для неограниченного цилиндра, нагреваемого постоянным тепловым потоком равномерно по всей поверхности [8]:

$$T(r, t) - T_{\text{ст}} = \frac{q_w R_s}{\lambda_s} \left[2 \frac{\lambda_s t}{\rho_s c_{ps} R_s^2} - \frac{1}{4} \left(1 - 2 \frac{r^2}{R_s^2} \right) \right]. \quad (13)$$

Выбирая на участках квазистационарного режима разогрева образца при $r = 0$ значения температур для двух моментов времени t_1 и t_2 , с помощью (13) определим $\rho_s c_{ps}$. При этом q_w вычисляется соответственно по температурам на линейных участках кривых $T_w(t)$ при нагреве самой трубки. В итоге имеем

$$\rho_s c_{ps} = \frac{2q_w}{R_s} \frac{t_1 - t_2}{T_{\text{ст}1} - T_{\text{ст}2}}. \quad (14)$$

Выражение (14) позволяет завершить подбор экспериментальных данных, необходимых для проведения процедуры «спрямления» [7] в координа-

тах $\ln\left\{\rho_s c_{ps} \frac{dT_u}{dt} / (\rho_s - \rho_k)\right\}, T_*^{-1}$. В результате найдены следующие значения макрокинетических постоянных реакции термодеструкции исследуемого материала: $E_s = 73$ кДж/моль, $Q_s k_{0s} = 1,4 \cdot 10^{14}$ Дж/(кг · с). Эти результаты могут быть использованы в соответствующих математических моделях для описания процессов тепло- и массопереноса во вспучивающихся теплозащитных материалах [4—6].

Оценка эффективности покрытий

Определенные выше теплофизические и макрокинетические характеристики физико-химических превращений во вспучивающемся материале не позволяют однозначно описать физическую картину наблюдаемых в эксперименте процессов из-за неполноты знаний о механизме вспучивания. Этим объясняется, по-видимому, ограниченное число работ [1, 4, 10, 11], посвященных созданию методик определения тепловых полей и оценке эффективности огнезащитных покрытий. Обычно такую оценку проводят в стандартных условиях нагрева (стандартный пожар [1]) по пределу огнестойкости, определяемому как время достижения заданной температуры на испытываемой пластине, например для стали ~ 770 К и для алюминиевого сплава ~ 520 К [1]. Однако существующий способ оценки отражает лишь особенности поведения вспучивающихся материалов в стандартных условиях нагрева, в то время как различные огнезащитные составы оказываются очень чувствительными к изменениям внешнего теплового потока. В частности, увеличение dT_s/dt приводит к интенсификации процесса вспучивания (см. рис. 2, 3), а следовательно, к повышению теплоизоляционной способности покрытий. В связи с этим предлагается в качестве критерия эффективности использовать переменную величину

$$K_{\text{эф}} = \frac{T_m(t) - T_{\text{мп}}(t)}{T_m(t) - T_{\text{ст}}}, \quad (15)$$

которая учитывает динамику изменения температуры $T_m(t)$ на тонкой ($Bi_m < 0,1$) незащищенной пластине из металла и на поверхности $T_{\text{мп}}(t)$, защищенной вспучивающимся покрытием [5, 6].

Действительно, $T_m(t)$ характеризует отклик на внешнее тепловое воздействие. При конвективном теплообмене имеем

$$T_m - T_{\text{ст}} = (T_e - T_{\text{ст}})[1 - \exp(-Bi_m Fo_m)], \quad (16)$$

где T_e — температура газа во внешнем потоке; $Fo_m = \frac{a_m t}{h_m^2}$, $Bi_m = \frac{\alpha h_m}{\lambda_m}$ — критерии Фурье и Био для тонкой пластины [8]; h_m , a_m — толщина и температуропроводность пластины; α — коэффициент теплоотдачи.

С другой стороны, зависимость $T_{\text{мп}}(t)$ отражает не только условия внешнего теплового воздействия, но и процессы в покрытии, т.е.

$$T_{\text{мп}} - T_{\text{ст}} = (T_e - T_{\text{ст}}) \cdot f(\lambda_s, \rho_s c_{ps}, \frac{\Delta h}{h_n}, E_s, Q_s k_{0s}). \quad (17)$$

Вычитая (17) из (16) и нормируя на величину $(T_e - T_{\text{ст}})$ в каждый момент времени t , можно предположить, что при проведении сравнительных испытаний ($\alpha, T_e, h_m, a_m = \text{idem}$) зависимость $K_{\text{эф}}(t)$ будет характеризовать лишь теплозащитные свойства вспучивающегося покрытия.

В качестве примера на рис. 5 приведены результаты огневых испытаний покрытий ВПМ-2 (кривая 1) и исследуемого SGK-1 (кривая 2) в сравнении с незащищенной пластиной $h_m \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$ м (кривая 3). Толщина покрытий $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ м. Из рисунка следует, что в данных условиях наиболее эффективно покрытие ВПМ-2. Его коэффициент эффективности, вычисленный

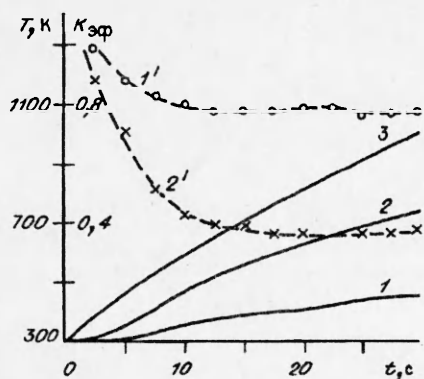


Рис. 5. Временные зависимости температуры стальной пластины с покрытием $T_{\text{max}}(t)$ и без покрытия $T_{\text{M}}(t)$, а также коэффициента эффективности $K_{\text{эф}}(t)$ при $q_w = 1,8 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$.

по формуле (15), превышает $K_{\text{эф}}$ для исследуемого материала более чем в 2 раза (см. кривые 1' и 2' соответственно). Объясняется это тем, что физико-химические превращения при термодеструкции ВПМ-2 в этом диапазоне температур носят эндотермический характер [1], в то время как в исследуемом материале они суммарно-экзотермичны (см. рис. 2). В связи с этим применение исследуемого состава в качестве теплозащитного покрытия тонкостенных металлоконструкций при высокоинтенсивных кратковременных тепловых воздействиях нерационально.

Выводы

Предложена принципиально новая экспериментальная методика исследования теплозащитных свойств вспучивающихся материалов. Определены теплофизические и макрокинетические характеристики огнезащитного состава на основе хлорсульфированного полиэтилена и терморасширяющегося графита. Предложен критерий эффективности, позволяющий анализировать огнезащитные свойства вновь разрабатываемых вспучивающихся покрытий в сравнении со стандартными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романенков И.Г., Левитес Ф.А. Огнезащита строительных конструкций. — М.: Стройиздат, 1991. — 320 с.
2. Левитес Ф.А., Марьясин И.А., Пуклина О.С. и др. Модификация огнезащитного вспучивающегося покрытия ВПМ-2 // Огнестойкость строительных конструкций. — М.: ВНИИПО, 1988. — С. 39—49.
3. ГОСТ 25131—82. Покрытие по стали вспучивающееся огнезащитное ВПМ-2. — М.: Изд-во стандартов, 1982.
4. Чубаков Н.Г., Исаков Г.Н., Чубакова В.А. Моделирование теплопереноса во вспучивающихся материалах // Тепло- и массоперенос ММФ-2: Теплоперенос в реологических системах. — Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова АНБ, 1992. — Т. 6. — С. 194—201.
5. Zverev V.G., Isakov G.N., Kuzin A. Ya. e. a. The investigation of heat-transfer in intumescent fire insulation coatings // Proceedings Russ. — Japan. Sympos. — Khabarovsk, 1992. — P. 139—143.
6. Zverev V.G., Isakov G.N., Nesmelov V.V. e. a. Heat-transfer and fire insulation properties of some intumescent materials // Intern. J. Polym. Materials. — 1993. — 20, N 1/2. — P. 91—99.
7. Исаков Г.Н. Моделирование нестационарных процессов тепло- и массопереноса и воспламенения в реакционноспособных средах. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1988. — 234 с.
8. Лыков А.В. Теория теплопроводности. — М.: Высш. шк., 1967. — 600 с.
9. Anderson C.E., Wanters Jr. D.K. A thermodynamic heat-transfer model for intumescent systems // Intern. J. of Eng. Sci., 1984. — 22, N 7. — P. 881—889.
10. Buckmaster I., Anderson C.E., Nackman A. A model for intumescent paints // Ibid. — 1986. — 24, N 3. — P. 263—276.
11. Buckmaster I., Anderson C.E., Dzunk I. e. a. Intumescent reaction mechanism // J. of Fire Science. — 1985. — 3, N 3. — P. 161—194.

634050, г. Томск,
НИИПММ при ТГУ

Поступила в редакцию 3/VI 1993,
после доработки — 18/VIII 1993