

УДК 536.3

В.В. Ключ, А.В. Кузнец

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛООВОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРНО-КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Рассмотрен процесс распространения тепла в армированных пластиках как при умеренных температурах, так и при протекании термической деструкции связующего. Осуществлена разработка методов определения кинетических параметров процесса термической деструкции и теплофизических характеристик материалов при прохождении в них химических реакций. Результатом является построение математической модели, которая дает возможность проводить испытания полимерно-композиционных материалов с помощью ЭВМ и осуществлять оптимальный подбор компонентов, которые удовлетворяют заданным условиям.

Армированные пластики находят все более широкое применение в авиационной промышленности. При проектировании и оценке несущей способности различных конструкций первостепенное значение имеет точность определения температурных полей в несущих элементах конструкции. Однако расчет их осложняется специфическими свойствами и поведением материала при нагреве. Конструкционные армированные пластики являются ориентированными композиционными материалами, состоящими из двух компонентов — наполнителя и полимерного связующего с различными теплофизическими свойствами и физико-химической стабильностью. Ориентированная структура материала, существенное различие теплофизических свойств компонентов и термическая деструкция связующего при повышенных температурах обуславливают сложный характер распространения тепла в армированных пластиках.

В области умеренных температур, когда оба основных компонента не претерпевают химических изменений, распространение тепла в стеклопластике происходит только теплопроводностью и может быть описано уравнением анизотропной теплопроводности для сплошного тела с некоторыми эффективными теплофизическими характеристиками, определяемыми структурой материала, объемным содержанием и свойствами компонентов [1]:

$$c_p \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dx} \left(\lambda_{xx} \cdot \frac{dT}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(\lambda_{yy} \cdot \frac{dT}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(\lambda_{zz} \cdot \frac{dT}{dz} \right) + \frac{d}{dx} \left(\lambda_{xy} \cdot \frac{dT}{dy} \right) + \frac{d}{dx} \left(\lambda_{xz} \cdot \frac{dT}{dz} \right) + \frac{d}{dy} \left(\lambda_{yx} \cdot \frac{dT}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(\lambda_{yz} \cdot \frac{dT}{dz} \right) + \frac{d}{dz} \left(\lambda_{zx} \cdot \frac{dT}{dx} \right) + \frac{d}{dz} \left(\lambda_{zy} \cdot \frac{dT}{dy} \right).$$

Входящие в это уравнение эффективные характеристики материала ρ , c , λ_{xx} , ..., λ_{zy} должны быть определены либо экспериментально [2], либо расчетным путем по свойствам компонентов.

При определении характеристик ориентированных структур по свойствам компонентов следует учитывать, какой характер (скалярный или тензорный) имеет определяемое свойство. В зависимости от этого будут различными как методика определения осредненного свойства, так и необходимые исходные данные. В случае скалярного характера свойства достаточно знания лишь свойств исходных компонентов и относительного содержания их в ма-

териале. В случае тензорного характера необходимы еще дополнительные сведения о структуре материала.

При определении свойств стеклопластиков по свойствам компонентов будем считать, что они состоят из двух основных компонентов – стекловолокна и полимерного связующего, а также газовых включений, обусловленных технологическими причинами.

Для трехкомпонентного материала имеем следующее соотношение:

$$g_c + g_n + m \cdot \frac{\rho_r}{\rho} = 1,$$

где ρ – плотность стеклопластика, определенная по начальному весу и объему образца; g_c и g_n – истинные весовые доли стекловолокна и связующего; m – общая пористость стеклопластика (отношение объема пор к общему объему).

Объемное содержание стекловолокна и полимера определится соотношениями:

$$n_c = g_c \cdot \frac{\rho}{\rho_c}, \quad n_n = g_n \cdot \frac{\rho}{\rho_n}$$

Между n_c , n_n и m имеется зависимость:

$$n_c + n_n + m = 1.$$

Предполагая, что газовая фаза равномерно распределена в объеме связующего, для определения пористости связующего получаем:

$$m_n = \frac{m}{1 - n_c}.$$

Теплоемкость стеклопластика из-за скалярного характера этого свойства определяется выражением

$$c = \frac{1}{\rho} \cdot (c_c \cdot \rho_c \cdot n_c + c_n \cdot \rho_n \cdot n_n + c_r \cdot \rho_r \cdot m).$$

Для определения теплопроводности стеклопластика необходимо знать структуру материала (взаимное расположение компонентов). Как уже отмечалось выше, газовая фаза предполагается равномерно распределенной в объеме связующего, например, в виде сферических включений. В этом случае стеклопластик можно рассматривать, как двухкомпонентную среду, состоящую из стекловолокна и пористого связующего. Теплопроводность пористого связующего может быть определена по формуле Оделевского:

$$\bar{\lambda}_n = \lambda \cdot \left(1 + \frac{m_n}{\frac{1 - m_n}{3} - \frac{1}{\nu - 1}} \right), \quad (1)$$

где

$$\nu = \frac{\lambda_r}{\lambda_n}.$$

Расположение стекловолокна в стеклопластике (система армирования) определяется условиями работы конкретного элемента. Однако общим здесь является то, что все элементы состоят из ряда слоев (шпонов) с однонаправленным армированием. Рассмотрим вначале один из таких слоев. Введем для него систему координат Ox, y, z : ось Oz перпендикулярна плоскости слоя, ось Ox параллельна волокнам, ось Oy лежит в плоскости слоя и перпендикулярна волокнам. Ось Ox этой системы в силу структуры слоя является главной осью

теплопроводности, и тензор коэффициентов теплопроводности в этой системе координат имеет вид:

$$\begin{bmatrix} \lambda_{x_j x_j} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{y_j y_j} & \lambda_{y_j z} \\ 0 & \lambda_{z y_j} & \lambda_{zz} \end{bmatrix},$$

$$\lambda_{y_j y_j} = \lambda_{zz}, \quad \lambda_{y_j z} = \lambda_{z y_j}.$$

Величину коэффициента теплопроводности в направлении армирования определим суммированием проводимостей объемов стекловолокна и пористого связующего:

$$\lambda_{x_j x_j} = \lambda_c \cdot n_c + \bar{\lambda}_n \cdot (1 - n_c) \quad (2)$$

Сложнее обстоит дело с нахождением λ_{zz} , где необходимо учитывать форму поперечного сечения волокон и их взаимное расположение, которое имеет случайный характер.

Остановимся теперь на определении теплопроводности листа стеклопластика толщиной δ , состоящего из ряда слоев, имеющих различную ориентацию волокон. Угол между направлением волокон в j -м слое и осью Ox обозначим через Θ_j , а толщину слоя — через δ_j .

Тензор теплопроводности j -го слоя в координатах $Ox_j z_j$ имеет вид:

$$\begin{bmatrix} \lambda_{xx}^j & \lambda_{xy}^j & 0 \\ \lambda_{yx}^j & \lambda_{yy}^j & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{zz}^j \end{bmatrix},$$

где

$$\begin{aligned} \lambda_{xx}^j &= (\lambda_{x_j x_j} - \lambda_{zz}^j) \cdot \cos^2 \Theta_j + \lambda_{zz}^j, \\ \lambda_{yy}^j &= (\lambda_{zz}^j - \lambda_{x_j x_j}) \cdot \cos^2 \Theta_j + \lambda_{x_j x_j}, \\ \lambda_{xy}^j &= \lambda_{yx}^j = \frac{1}{2} (\lambda_{x_j x_j} - \lambda_{zz}^j) \cdot \sin 2\Theta_j, \\ \lambda_{y_j y_j} &= \lambda_{zz}^j \end{aligned}$$

Предполагая объемное содержание стекловолокна постоянным по толщине листа

$$\lambda_{zz}^j = \bar{\lambda}_{zz}; \quad \lambda_{x_j x_j} = \bar{\lambda}_{xx}; \quad j = 1, 2, \dots, n,$$

получаем следующие выражения для компонентов тензора теплопроводности листа стеклопластика:

$$\begin{aligned} \lambda_{xx} &= \bar{\lambda}_{zz} + (\bar{\lambda}_{xx} - \bar{\lambda}_{zz}) \cdot \sum_{j=1}^n \frac{\delta_j}{\delta} \cdot \cos^2 \Theta_j; \\ \lambda_{yy} &= \bar{\lambda}_{zz} - (\bar{\lambda}_{xx} - \bar{\lambda}_{zz}) \cdot \sum_{j=1}^n \frac{\delta_j}{\delta} \cdot \cos^2 \Theta_j; \\ \lambda_{xy} &= \lambda_{yx} = \frac{1}{2} (\bar{\lambda}_{xx} - \bar{\lambda}_{zz}) \cdot \sum_{j=1}^n \frac{\delta_j}{\delta} \cdot \sin 2\Theta_j; \\ \lambda_{zz} &= \bar{\lambda}_{zz}; \\ \lambda_{xz} &= \lambda_{zx} = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где n — число слоев в листе.

Направление осей Ox и Oy можно выбрать таким образом, чтобы они совпадали с главными осями теплопроводности в плоскости Oxy ($\lambda_{xy} = 0$). Для этого необходимо повернуть оси Ox к Oy на угол, определяемый из условия

$$\sum_{j=1}^n \delta_j \cdot \sin 2(\Theta_j + \alpha) = 0 \quad (4)$$

Значения главных коэффициентов теплопроводности λ_x, λ_y рассчитывают по формулам (3) при замене углов θ на $(\theta + \alpha)$. Соотношения (3) совместно с ранее полученными зависимостями для теплопроводности однонаправленно-армированного слоя позволяют определить по свойствам компонентов теплопроводность ориентированного стеклопластика с любой системой армирования. В соответствии с полученными результатами уравнение (1) для слоистых ориентированных стеклопластиков принимает вид:

$$c_p \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dx} \left(\lambda_{xx} \cdot \frac{dT}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(\lambda_{yy} \cdot \frac{dT}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(\lambda_{zz} \cdot \frac{dT}{dz} \right) + \frac{d}{dx} \left(\lambda_{xy} \cdot \frac{dT}{dy} \right) + \frac{d}{dy} \left(\lambda_{yz} \cdot \frac{dT}{dz} \right), \quad (5)$$

а в главных осях теплопроводности, определяемых условием (4),

$$c_p \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dx} \left(\lambda_x \cdot \frac{dT}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(\lambda_y \cdot \frac{dT}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(\lambda_z \cdot \frac{dT}{dz} \right). \quad (6)$$

Совместно с соотношениями (1), (2), (3) для определения теплофизических характеристик по свойствам компонентов уравнения (5), (6) при заданных форме, начальных и граничных условиях позволяет решить задачу нагрева (в области умеренных температур) стеклопластиковых конструкций с произвольной системой армирования.

Рассмотрим процесс распространение тепла в стеклопластике при термической деструкции связующего. Термическая деструкция связующего, протекающая при высокотемпературном нагреве стеклопластика, существенно изменяет процесс переноса тепла в материале. Химические реакции процесса деструкции сопровождаются тепловыми эффектами, в результате чего в материале появляются распределенные источники и стоки тепла, мощность которых определяется самим процессом разложения. Выделяющиеся паргазообразные продукты разложения из-за местного повышения давления начинают по системе образовавшихся пор двигаться в направлении меньшего гидравлического сопротивления (нагреваемой поверхности), охлаждая более нагретые слои стеклопластика. При этом возможно дальнейшее протекание химических процессов как в самой паргазообразной фазе, так и при взаимодействии ее с твердым остатком частично разложившегося связующего или с наполнителем, также сопровождаемым тепловыми эффектами. Изменение химического состава и образование пор в связующем приводят к изменению теплофизических характеристик стеклопластика.

Система уравнений, описывающая распространение тепла в стеклопластике при деструкции связующего и учитывающая указанные выше эффекты, должна включать уравнение химической кинетики, уравнения сохранения массы, энергии и количества движения, уравнение состояния паргазообразной фазы, а также необходимые соотношения для входящих в эту систему физических параметров [3].

Термическая деструкция полимеров представляет сложный многостадийный химический процесс превращения исходного высокомолекулярного вещества в газообразные, жидкие и твердые продукты разложения. Согласно теории сложных химических реакций, кинетику сложных процессов можно описать суммарным кинетическим уравнением, которое составляется относительно некоторого параметра определяющего данный процесс и легко контролируемого в ходе процесса. При этом необходимо, чтобы изменение выбранного параметра было связано с протеканием

возможно большего числа элементарных реакций рассматриваемого процесса и однозначно определяло остальные параметры процесса (например, выход продуктов разложения, их состав, поглощение тепла). Для процесса термической деструкции полимеров таким параметром является кажущаяся плотность твердой фазы — вес твердого остатка, отнесенный к первоначальному объему испытываемого образца полимера. Чтобы кинетическое уравнение описывало процесс деструкции при произвольном законе изменения температуры, оно должно учитывать зависимость глубины разложения полимера от температуры, которая характеризуется термогравиметрической кривой разложения $\rho_{sp}(T)$ изменения плотности полимера от температуры при нагревании образца с очень малой скоростью.

Обобщенное, с учетом этой зависимости, суммарное кинетическое уравнение деструкции запишем в виде:

$$\frac{d\rho}{dt} = \begin{cases} -B \cdot \rho_{n0} \cdot \left(\frac{\rho_n - \rho_{sp}}{\rho_{n0}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) & \text{при } \rho_n > \rho_{sp}(T) \\ 0 & \text{при } \rho_n \leq \rho_{sp}(T) \end{cases}$$

где ρ_{n0} — начальная плотность полимера; ρ_n — плотность полимера в процессе деструкции; R — универсальная газовая постоянная; B , n , ΔE — обобщенные кинетические параметры процесса (коэффициент скорости, порядок реакции, энергия активации), в общем случае зависящие от температуры и степени разложения полимера

$$\eta = \frac{\rho_{n0} - \rho_n}{\rho_{n0} - \rho_k}$$

здесь ρ_k — плотность коксового остатка.

Поглощение тепла при разложении (мощность тепловых стоков) будем считать пропорциональным скорости изменения плотности. Коэффициент пропорциональности, представляющий мгновенный тепловой эффект суммарной реакции разложения, зависит от температуры, текущей плотности полимера (степени разложения η). В соответствии с законом Кирхгофа эта зависимость может быть представлена в виде:

$$\Delta H(T, \eta) = \Delta H_{cm}(\eta) + \int_{298K}^T c_n(T, \eta) dT + \frac{\rho_n}{\rho_{n0} - \rho_k} \cdot \int_{298K}^T \frac{d}{d\eta} c_n(T, \eta) dT - I(T, \eta), \quad (7)$$

где $\Delta H_{cm}(T, \eta)$ — стандартный тепловой эффект реакции разложения; $c_n(T, \eta)$ — теплоемкость полимера; $I(T, \eta)$ — энтальпия парогазообразных продуктов разложения, отсчитываемая от $T=298K$.

Уравнение (7) записано при условии, что парогазообразные продукты разложения удаляются из зоны реакции.

При составлении уравнений сохранения массы, количества движения и энергии будем рассматривать стеклопластик как трехфазную систему, состоящую из двух неподвижных твердых фаз (стекловолокна и разлагающегося полимера) и движущейся парогазообразной смеси продуктов разложения [4].

Уравнение сохранения массы такой системы запишется в виде:

$$\frac{d}{dt}(\rho, m) + \operatorname{div}(\rho, s\bar{V}) + n_n \frac{d}{dt} \rho_n = 0,$$

где m — пористость стеклопластика в процессе деструкции; s — относительная площадь пор в сечении, перпендикулярном V , называемая просветом; V — вектор скорости движения парогазообразной фазы.

Величину пористости можно приближенно определить соотношением

$$m = m_0 + n_n \frac{\rho_{n0} - \rho_n}{\rho_n},$$

где m_0 — начальная пористость.

Уравнение сохранения количества движения системы — уравнение движения парогазообразной фазы — представим в форме уравнения Эйлера, добавив фиктивную массовую силу R , заменяющую эффект вязкости при движении смеси в порах:

$$\frac{d}{dt}(\rho_r m \bar{V}) + (\rho_r s \bar{V} v) \bar{V} = \text{grad}(sp) + \bar{R}_c,$$

где p — давление парогазообразной смеси.

Для вычисления \bar{R}_c согласно с гипотезой Жуковского имеем соотношение

$$\bar{R}_c = -m \frac{\mu_r(T)}{k} s \bar{V}.$$

Коэффициент вязкости μ_r определяется составом смеси и свойствами компонентов. Коэффициент проницаемости k в общем случае зависит от пористости и скорости фильтрации $u_\phi = sV$ и может быть найден экспериментально.

При выводе уравнения сохранения энергии примем следующие предположения: температуры твердой и парогазообразной фаз одинаковы в каждой точке тела, химические реакции между обеими фазами не учитываются, теплофизические характеристики системы зависят от температуры и степени разложения полимера. Тогда

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left(n_c \rho_c \int_{298K}^T c_c dt + n_n \rho_n \int_{298K}^T c_n dt + m \rho_r I \right) + \frac{d}{dt} \left(m \rho_r \frac{V^2}{2} \right) = \\ & = \bar{V} \text{grad}(sp) + \frac{1}{2} (V^2 \text{div}(\rho_c s \bar{V}) + (\rho_c s \bar{V} v) \bar{V}) - \text{div}(\rho_c s \bar{V} I) - \\ & - \text{div}(\lambda \text{grad}(T)) - \Delta H_{cm} n_n \frac{d}{dt} \rho_n + \bar{R}_c \bar{V} \end{aligned}$$

Замыкает систему уравнение состояния парогазообразной смеси

$$p = \frac{R}{M_r} g \rho_r T,$$

где M_r — молекулярный вес смеси; g — ускорение силы тяжести.

Решение полученной системы уравнений является трудоемким процессом, поэтому в каждом конкретном случае желательно упрощение ее в соответствии с физическими и геометрическими условиями задачи.

В задачах нагрева стеклопластиковых элементов конструкций летательных аппаратов можно считать движение газа в материале квазиустановившимся, а также пренебречь членами, практически не влияющими на тепловое состояние системы и учитывающими:

кинетическую энергию газовой фазы:

$$\frac{d}{dt} \left(m \rho_r \frac{V^2}{2} \right) \quad \frac{1}{2} (V^2 \text{div}(\rho_r s \bar{V}) + (\rho_r s \bar{V} v) \bar{V});$$

перенос количества движения:

$$(\rho_r s \bar{V} v) \bar{V};$$

работу сил давления и сил трения:

$$-\bar{V}grad(sp), \quad \bar{R}_c\bar{V};$$

изменение массы, количества движения и энергии газовой фазы вследствие увеличения объема пор при деструкции связующего:

$$-\rho_r \frac{d}{dt}m, \quad \rho_r \bar{V} \frac{d}{dt}m, \quad \rho_r I \frac{d}{dt}m.$$

С учетом этих допущений система уравнений преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} c(T, \eta) \rho \frac{dT}{dt} &= div(\lambda grad(T)) - div(\rho_r s \bar{V} I) - \Delta H(T, \eta) n_n \frac{d}{dt} \rho_n \\ \frac{d\rho}{dt} &= \begin{cases} -B \cdot \rho_{n0} \cdot \left(\frac{\rho_n - \rho_{zp}}{\rho_{n0}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT} \right) & \text{при } \rho_n > \rho_{zp}(T) \\ 0 & \text{при } \rho_n \leq \rho_{zp}(T) \end{cases} \\ div(\rho_r s \bar{V}) + n_n \frac{d}{dt} \rho_n &= 0 \\ grad(sp) + m \frac{\mu_r(T)}{k} s \bar{V} &= 0 \\ p &= \frac{R}{M_r} g \rho_r T, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\Delta H(T, \eta)$ – тепловой эффект реакции при температуре T и степени разложения η , (формула (17)); $\rho = n_c \rho_c + n_n \rho_n + m_r \rho_r$ – плотность; $c = (n_c \rho_c c_c + n_n \rho_n c_n + m_r \rho_r c_r) / \rho$ – теплоемкость стеклопластика при деструкции связующего.

Запишем начальные и граничные условия (цилиндрические координаты $T(r, z, t)$):

$$T(0, 0, 0) = T_b, \quad T(0, z, 0) = T(r, 0, 0) = T(r, z, 0) = T_n, \quad \partial T(0, 0, t) / \partial z = 0. \quad (9)$$

Система уравнений (8) совместно с приведенными начальными и граничными условиями (9) описывает распределение температуры, выгорание связующего, давление, плотность и массовую скорость движения продуктов разложения связующего в материале при высокотемпературном нестационарном нагреве стеклопластика. Решая данную систему численно и находя температуру и давление газа в каждой точке, можно вычислять растягивающее напряжение в материале в данной точке:

$$\sigma = P \varepsilon.$$

Это дает возможность оценить параметры разрушения ПКМ: радиус и глубину канала разрушения.

Список литературы

1. Юдин В. М. Распространение тепла в стеклопластиках – М.: Тр.ЦАГИ, 1970. – 83 с.
2. Шленский О. Ф. Определение теплопроводности стеклопластиков по структуре и свойствам компонентов. – М.: Химия, 1982. – 238 с.
3. Полежаев Ю. В. Теоретический анализ нестационарного нагрева и разрушения стеклопластика в окрестностях критической точки. – М.: Химия, 1987. – 261 с.
4. Юдин В. М. Исследование газопроницаемости пиролизированных армированных полимеров. – М.: Тр.ЦАГИ, 1975. – 132 с.

Стаття надійшла до редакції 27 вересня 1999 року.