УДК 66.021.3:678.066.6

С.Ю. Осипов, Ю.Р. Осипов, О.А. Панфилова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО - И МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ГУММИРОВОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА КАЧЕСТВО ГОТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Разработаны математические модели теплопереноса и массопереноса вулканизующего агента при термообработке гуммировочного покрытия. С помощью операционного метода и метода конечных интегральных преобразований с улучшенной сходимостью рядов получены аналитические решения нестационарных задач тепло- и массопереноса. Проверена адекватность математических моделей. Исследовано влияние тепло- и массопереноса на качественные показатели гуммированных объектов, а именно на химическую стойкость в агрессивных средах.

Термообработка, массоперенос, теплоперенос, гуммировочные покрытия, гуммированные объекты, агент вулканизации, концентрация, температура, химическая стойкость, агрессивная среда.

The mathematical models of the heat and mass transfer of the vulcanizing agent during heat treatment of rubberized coat are developed in the paper. The analytical solutions of the non–stationary tasks of the heat and mass transfer are got with the help of operational method and the method of final integral transformations with improving convergence of series. Adequacy of the mathematical models is tested. Influence of the heat and mass transfer on the qualitative indices of rubberized objects and on the chemical resistance in hostile environment is investigated in the paper.

Heat treatment, mass transfer, heat transfer, rubberized coats, rubberized objects, vulcanization agent, concentration, temperature, chemical resistance, hostile environment.

Процесс термообработки гуммировочных покрытий оказывает решающее влияние на качество готовых изделий [1, с. 75, 121]. Он сопровождается протеканием совместных и взаимовлияющих процессов тепло- и массопереноса. Для установления оптимальных режимов вулканизации гуммированных объектов необходимо знать распределение температурных полей, а следовательно, и протекание теплопереноса в покрытиях, и распределение концентрации агентов вулканизации в слоях покрытия, т.е. протекание массопереноса веществ.

Рассмотрим процесс теплопереноса в двухслойной системе (рис. 1). В ходе математического моделирования процесса теплопереноса в двухслойной

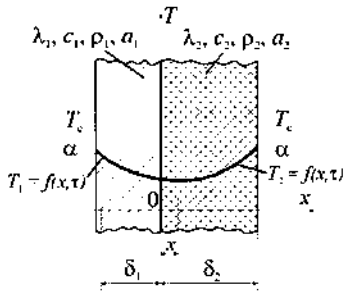

Рис. 1. Расчетная схема теплопереноса в двухслойном резинометаллическом объекте

системе были приняты следующие допущения: отсутствие переноса теплоты в поперечном и продольном направлении, отсутствие внутренних источников теплоты, отсутствие влияния термического сопротивления клеевых прослоек, начальная температура слоев одинакова, постоянная и равна T_0, теплообмен на внешних поверхностях покрытия происходит по закону Ньютона – Рихмана, в плоскости соприкосновения пластин имеют место равенство тепловых потоков и равенство температур на границе соприкосновения слоев.

Процесс теплопереноса в двухслойных гуммировочных покрытиях при предварительной термообработке или в двухслойных резинометаллических объектах при вулканизации (рис. 1) может быть описан дифференциальными уравнениями:

$$\frac{\partial T_1(x,\tau)}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 T_1(x,\tau)}{\partial x^2},\ \tau > 0,\ -\delta_1 < x < 0, \quad (1),$$

$$\frac{\partial T_2(x,\tau)}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 T_2(x,\tau)}{\partial x^2},\ \tau > 0,\ 0 < x < \delta_2, \quad (2)$$

с граничными условиями:

$$\frac{\partial T_1(-\delta_1,\tau)}{\partial x} + h_1\left[T_c - T_1(-\delta_1,\tau)\right] = 0, \quad (3),$$

$$\frac{\partial T_2(\delta_2,\tau)}{\partial x} - h_2\left[T_c - T_2(\delta_2,\tau)\right] = 0. \quad (4)$$

Условия контакта между слоями имеют вид:

$$T_1(-0,\tau) = T_2(0,\tau), \quad (5),$$

$$K_\lambda \frac{\partial T_1(-0,\tau)}{\partial x} = \frac{\partial T_2(0,\tau)}{\partial x}. \quad (6)$$

Начальное условие записано в виде:

$$T_1(x,\tau)\big|_{\tau=0} = T_2(x,\tau)\big|_{\tau=0} = T_0 = \text{const}. \quad (7)$$

Здесь $h_1 = \frac{\alpha}{\lambda_1}$; $h_2 = \frac{\alpha}{\lambda_2}$; $K_\lambda = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$.

Обозначения: $T(x,\tau)$ – температура, К; T_0 – начальная температура, К; T_c – температура окружающей среды, К; τ – время, с; x – пространственная координата, м; δ – толщина покрытия, м; a – коэффициент температуропроводности, м^2/с; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м^2·К; c – теплоемкость, Дж/кг·К; ρ – плотность, кг/м^3; α – коэффициент теплообмена, Вт/м^2·К; Bi = $\alpha\delta/\lambda$ – критерий Био тепловой; Fo = $a\tau/\delta^2$ – число Фурье тепловое; индексы: ст – металлическая основа изделия; об – эластомерная обкладка изделия.

Для решения данной задачи использован операционный метод. Характеристическое уравнение для двухслойной пластины имеет вид:

$$\left(\nu\mu_n + \mathrm{Bi}_1 \mathrm{tg}\nu\mu_n\right)\left(\mathrm{Bi}_2 - \mu_n \mathrm{tg}\mu_n\right) +$$

$$+K_\varepsilon\left(\mu_n + \mathrm{Bi}_2 \mathrm{tg}\mu_n\right)\left(\mathrm{Bi}_1 - \nu\mu_n \mathrm{tg}\nu\mu_n\right) = 0, \qquad (8),$$

где $K_\delta = \frac{\delta_1}{\delta_2}$, $K_a = \sqrt{\frac{a_2}{a_1}}$, $\nu = K_\delta \cdot K_a$, $K_\varepsilon = K_\lambda \cdot K_a$, $\theta_0 = T_c - T_0$; $\mathrm{Bi}_1 = \frac{\alpha\cdot\delta_1}{\lambda_1}$, $\mathrm{Bi}_2 = \frac{\alpha\cdot\delta_2}{\lambda_2}$ – критерии Био в каждом из двух слоев.

Нулевой корень равен нулю, а остальные корни находят из характеристического уравнения (8).

Решение краевой задачи (1) – (7) получено с помощью операционного метода.

Температура в первом слое $-\delta_1 < x < 0$ равна

$$T_1(x,\tau) = T_c - 2\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\left[-\theta_0\left(\cos(\mu_n)\sin\left(\nu\mu_n\frac{x}{\delta_1}\right) - K_\varepsilon\sin(\mu_n)\cos\left(\nu\mu_n\frac{x}{\delta_1}\right)\right)\cdot \mathrm{Bi}_1\mathrm{Bi}_2 + \right.\right.$$

$$+\theta_0\mathrm{Bi}_1\mu_n\left(\sin(\mu_n)\sin\left(\nu\mu_n\frac{x}{\delta_1}\right) - K_\varepsilon\cos(\mu_n)\cos\left(\nu\mu_n\frac{x}{\delta_1}\right)\right) +$$

$$+\theta_0\mathrm{Bi}_2\nu\mu_n\cos\nu\mu_n\left(1+\frac{x}{\delta_1}\right) +$$

$$\left.\left.+\theta_0\mathrm{Bi}_1\mathrm{Bi}_2\sin\nu\mu_n\left(1+\frac{x}{\delta_1}\right)\right]\exp\left(-\nu^2\mu_n^2\mathrm{Fo}_1\right)\right\}\varphi^{-1}(\mu_n), \quad (9)$$

Температура в втором слое $0 < x < \delta_2$ находится из формулы:

$$T_2(x,\tau) = T_c - 2\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\left[\theta_0\left(\cos(\nu\mu_n)\cos\left(\mu_n\frac{x}{\delta_2}\right) - K_\varepsilon\sin(\nu\mu_n)\sin\left(\mu_n\frac{x}{\delta_2}\right)\right)\cdot \mathrm{Bi}_2\nu\mu_n + \right.\right.$$

$$+\theta_0\mathrm{Bi}_1\mathrm{Bi}_2\left(\sin(\nu\mu_n)\cos\left(\mu_n\frac{x}{\delta_2}\right) + K_\varepsilon\cos(\nu\mu_n)\sin\left(\mu_n\frac{x}{\delta_2}\right)\right) +$$

$$-K_\varepsilon\theta_0\mathrm{Bi}_1\mathrm{Bi}_2\sin\mu_n\left(1-\frac{x}{\delta_2}\right) +$$

$$\left.\left.+K_\varepsilon\theta_0\mathrm{Bi}_1\mu_n\cos\nu\mu_n\left(1-\frac{x}{\delta_2}\right)\right]\exp\left(-\mu_n^2\mathrm{Fo}_2\right)\right\}\cdot\varphi^{-1}(\mu_n), \quad (10),$$

где

$$\varphi(\mu_n) = \mu_n^2\left(\mathrm{Bi}_2\nu + K_\varepsilon\mathrm{Bi}_1\right)\times$$
$$\times\left(\nu\sin(\nu\mu_n)\cos(\mu_n) + \cos(\nu\mu_n)\sin(\mu_n)\right) + \mu_n^2\left(\mathrm{Bi}_1 +\right.$$
$$\left.+K_\varepsilon\nu\mathrm{Bi}_2\right)\cdot\left(\nu\cos(\nu\mu_n)\sin(\mu_n) + \sin(\nu\mu_n)\cos(\mu_n)\right) +$$
$$+\nu\mu_n^2\left(\cos(\nu\mu_n)\sin(\mu_n) +\right.$$
$$\left.+K_\varepsilon\sin(\nu\mu_n)\cos(\mu_n)\right) + \mu_n\left(\nu\mu_n^2 - K_\varepsilon\mathrm{Bi}_1\mathrm{Bi}_2\right)\times$$
$$\times\left(\cos(\nu\mu_n)\cos(\mu_n) - \nu\sin(\nu\mu_n)\cdot\sin(\mu_n)\right) +$$
$$+\mathrm{Bi}_1\mathrm{Bi}_2\left(\sin(\nu\mu_n)\cos(\mu_n) + K_\varepsilon\cos\nu\mu_n\sin\mu_n\right) +$$
$$+\mu_n\left(K_\varepsilon\nu\mu_n^2 - \mathrm{Bi}_1\cdot\mathrm{Bi}_2\right)\times$$
$$\times\left(\nu\cos\nu\mu_n\cos\mu_n - \sin\nu\mu_n\sin\mu_n\right);$$

$\mathrm{Fo}_1 = \frac{a_1\tau}{\delta_1^2}$, $\mathrm{Fo}_2 = \frac{a_2\tau}{\delta_2^2}$ – числа Фурье двух слоев.

На основе решений (9) – (10) построены кривые распределения температуры в гуммировочных покрытиях и резинометаллических объектах с эластомерными обкладками марок 1976 (СКБ), 4476 (СКБ), ИРП –1025 (наирит), 1814 (СКБ), 1751 (СКБ), ИРП – 1213 (НК), ИРП –1214 (НК) и других с помощью пакета программ Mathcad. На рис. 2 и 3 приведены температурные кривые, сравненные с экспериментальными данными [3, с. 12 – 24], [5, с. 41, 85]. Отклонение аналитических расчетов от опытных данных составило 2 – 4 %.

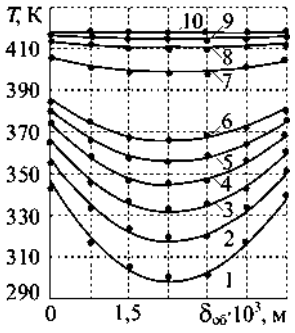

Рис. 2. Кривые распределения температуры при предварительном нагреве в двухслойном эластомерном покрытии марки 1752 (НК+СКБ) + 2566 (СКБ) при T_c = = 418 К, T_0 = 293 К, α = 100 Вт/(м$_2$·К); $\delta_{об}$ = 1,5 + 3,0 мм; время прогрева: 1 – 10 с, 2 – 20 с, 3 – 30 с, 4 – 40 с, 5 – 50 с, 6 – 60 с, 7 – 120 с, 8 – 180 с, 9 – 600 с, 10 – 900 с (— - расчет, • - эксперимент). *Обозначения*: СКБ – синтетический бутадиеновый каучук, НК+СКБ – натуральный каучук и синтетический бутадиеновый каучук

Полученные температурные кривые свидетельствуют о неравномерности прогрева двухслойных пластин, что объясняется разницей теплофизических параметров слоев.

Математическое моделирование процесса массопереноса вулканизующего агента в неограниченной пластине толщиной δ без внутреннего источника массы при равномерном начальном распределении концентрации C_0 и при граничных условиях третьего рода на поверхностях пластины представлено в работе [2, с. 19].

Решение рассмотренной в [2, с. 20 – 21] краевой задачи массопереноса получено с помощью стандартных преобразований метода конечных интегральных преобразований с последующей доработкой с целью улучшения сходимости рядов [5, с. 66], [6, с. 154, 356 – 378], на основе которого построены графики распределения концентрации вулканизующего агента в покрытиях марок 1976 (СКБ), 4476 (СКБ), ИРП –1025 (наирит), 1814 (СКБ), 1751 (СКБ), ИРП –1213 (НК), ИРП –1214 (НК) и др.

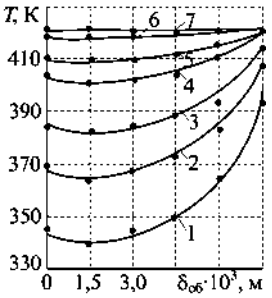

Рис. 3. Кривые распределения температуры при вулканизации в двухслойном резинометаллическом изделии с покрытием марки 1976 (СКБ), $\delta_{об}$ = 6,0 мм, $\delta_{ст}$ = = 3,0 мм, T_0 = 293 К, T_c = 418 К, α = 200 Вт/(м^2·К); время прогрева объекта 1 – 60 с, 2 – 180 с, 3 – 300 с, 4 – 600 с, 5 – 600 с, 6 – 720 с, 7 – 1500 с (— - расчет, • - эксперимент). *Обозначения*: СКБ – синтетический бутадиеновый каучук, НК+СКБ – натуральный каучук и синтетический бутадиеновый каучук

Полученные расчетные данные распределения концентрации по слоям покрытий сравнены с экспериментальными [5, с. 104], [2, с. 21 – 22]. Отклонение аналитических расчетов от опытных данных составило до 7 %.

Отличие результатов расчета от экспериментальных данных тем больше, чем меньше значения числа Фурье, что соответствует коротким режимам термообработки, мало используемым в промышленности. При увеличении продолжительности нагрева расчеты практически не отличаются от экспериментальных данных.

В результате расчетов выявлено, что количество вулканизующего агента зависит от продолжительности вулканизации; распределение свободной серы в эластомерных покрытиях становится равномернее, постепенно уменьшаясь со временем, а количество связанной серы растет.

Таким образом, полученные соотношения (9, 10) и [2, с. 20 – 21] позволяют аналитически описать распределение температуры и концентрацию вулканизующего агента в гуммированном объекте. Полученные математические модели тепло- и массопереноса можно использовать для разработки рациональных тепловых режимов термообработки гуммировочных покрытий и гуммированных объектов.

Химическая стойкость, прочность крепления и прочие качественные показатели обкладок зависят от количества свободной серы (вулканизующего агента) и равномерности ее распределения по слоям. Для сопоставления химической стойкости обкладок проведены эксперименты после конвективной вулканизации покрытий в котле, псевдоожиженном инертном зернистом теплоносителе и методом простой конвекции [3, с. 10, 152 – 170], [4, с. 133 – 138]. Рассмотрена стойкость обкладок из эластомеров на основе каучуков НК и СКБ, СКБ, СКС, наирита, СКН, СКФ при температуре 293 К в 40 %-ной азотной, 50 %-ной уксусной, 60 %-ной серной, 33 %-ной соляной кислотах. Подготовка к испытаниям проводилась в соответствие со СТ РФ. Испытания проводились экспрессным методом по Всероссийскому Единому Методу. Химическую стойкость эластомеров оценивали по степени набухания образцов, по изменению внешнего вида и физико-механических показателей после набухания.

Результаты экспериментов представлены кинетическими зависимостями набухания в агрессивных средах гуммировочных покрытий марок 1976 (СКБ), 4476 (СКБ), ИРП – 1025 (наирит), 1814 (СКБ), 1751 (СКБ), 1752 (НК+СКБ), 2256 (НК+СКБ), ИРП – 1213 (НК), ИРП – 1214 (НК) и др. В качестве примера на рис. 4 и 5 приведены кинетические кривые набухания эбонитовых 1752 (НК+СКБ) и резиновых 2566 (НК+СКБ) покрытий в уксусной, соляной, серной и азотной кислотах после вулканизации в вулканизационном котле, в зернистом теплоносителе и методом простой конвекции. Исследования обкладок проведены только в тех средах, в которых они нормально работают.

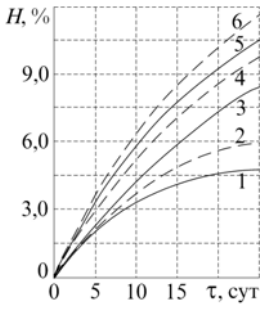

Рис. 4. Кинетические кривые набухания в 50 %-ной уксусной кислоте эбонитовых покрытий марки 1752 (НК+СКБ) после вулканизации: 1, 2 - в псевдоожиженном зернистом теплоносителе, 3, 4 - методом простой конвекции при T_c = 428 К, τ = = 4500 с; 5, 6 - в котле при T_c = 418 К, τ = 18000 с; $\delta_{ст}$ = 4,0 мм, $\delta_{об}$ = 3,0 мм (— - учитывался массоперенос при вулканизации; – – – - не учитывался массоперенос при вулканизации)

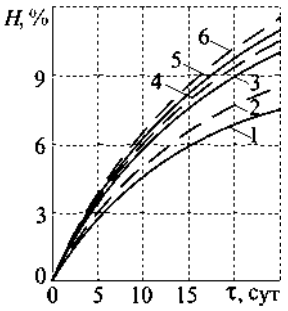

Рис. 5. Кинетические кривые набухания в 40 %-ной азотной кислоте резиновых покрытий марки 2566 (НК+СКБ) после вулканизации: 1, 2 - в псевдоожиженном зернистом теплоносителе, 5, 6 - методом простой конвекции при T_c = 428 К, τ = = 2400 с, 3, 4 - в котле при T_c = 418 К, τ = 18000 с; $\delta_{ст}$ = 4,0 мм, $\delta_{об}$ = 4,5 мм (—— - учитывался массоперенос при вулканизации; – – – - не учитывался массоперенос при вулканизации)

Экспериментально исследовались на химическую стойкость покрытия, вулканизация которых проводилась при учете процесса массопереноса агента вулканизации. Построенные кривые набухания гуммировочных покрытий с учетом процессов массопереноса агентов вулканизации обозначены на рис. 4 и 5 сплошными линиями. Химическая стойкость покрытий, при вулканизации которых не учитывался массоперенос, обозначена штриховыми линиями.

На рис. 6 приведены кинетические кривые набухания гуммировочных покрытий не только в кислотах (фосфорной, серной), но и в воде, которая также является агрессивной средой.

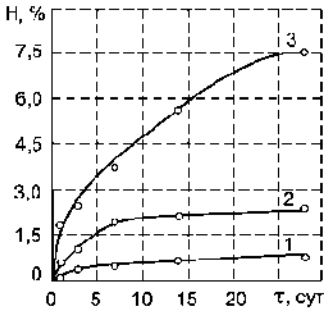

Рис. 6. Кинетика набухания гуммировочных покрытий марки ИРП-1175 (СКН-18) в агрессивных средах: 1 – 10%-ная фосфорная кислота H_3PO_4; 2 – 15%-ная серная кислота H_2SO_4; 3 – вода, T = 293 К

Важно отметить, что, сравнивая результаты экспериментов набухания в кислотах гуммировочных покрытий после вулканизации с учетом массопереноса свободной серы по слоям агента вулканизации и без него, качество покрытий различно. Обкладки, полученные при тепловых режимах прогрева с учетом миграции свободной серы во время вулканизации, меньше набухают в агрессивных средах, а следовательно, их работоспособность и эксплуатационные показатели сохраняются дольше.

Химическая стойкость является откликом не только на распределение температуры в гуммировочных покрытиях, но и на распределение свободной серы. Основными факторами, определяющими химическую стойкость гуммировочных покрытий в агрессивных средах, несомненно, являются температура вулканизации, содержание и распределение вулканизующего агента по толщине покрытия [4, с. 137].

Таким образом, положительные результаты проведенных исследований показывают, что постоянный контроль температуры и учет массопереноса свободной серы по слоям покрытий, рассчитанные на основе полученных математических моделей, позволяет сократить время вулканизации и оптимизировать весь процесс термообработки, сохраняя качество гуммированных объектов на высоком уровне.

Литература

1. *Лукомская, А.И.* Тепловые основы вулканизации резиновых изделий / А.И. Лукомская, П.Ф. Баденков, Л.М. Кеперша. – М., 1984.

2. *Осипов, С.Ю.* Решение основных задач нестационарной массопроводности при термообработке гуммированных объектов. / С.Ю. Осипов, Ю.Р. Осипов, О.А. Панфилова, С.В. Волкова // Вестник ЧГУ. – 2011. – № 4 (34). – Т. 2. – С. 19 – 22.

3. *Осипов, Ю.Р.* Термообработка и работоспособность покрытий гуммированных объектов / Ю.Р. Осипов. – М., 1995.

4. *Панфилова, О.А.* Исследование массопереноса в процессе конвективной термообработки гуммировочного покрытия / О.А. Панфилова, Ю.Р. Осипов, С.Ю. Осипов // Вестник ЧГУ. – 2008. – № 4. – С. 132 – 138.

5. *Панфилова, О.А.* Исследование тепломассопереноса при вулканизации покрытий гуммированных объектов в конвективных аппаратах: дис. … канд. техн. наук / О.А. Панфилова. – Череповец, 2009.

6. *Райченко, А.И.* Математическая теория диффузии в приложениях / А.И. Райченко. – Киев, 1981.