

Чтобы учесть влияние таких возмущений на скорость распространения пламени, необходимо отдельно решить задачу о тепловой неустойчивости фронта волны горения. Ограничиваюсь оценками, предположим, что скорость фронта зависит от кривизны его поверхности: $u_n = u_n^0 \left(1 + \mu \frac{\partial f^2}{\partial x^2}\right)$, причем знак константы при второй производной положительный. Если решать задачу с использованием этого соотношения, то следует изменить последнее граничное условие на фронте пламени, которое приобретет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = v_1 \frac{\partial u_n}{\partial V_\Phi} + u_n^0 \mu \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}.$$

Решение системы уравнений в этом случае также не представляет трудностей, однако зависимость скорости роста возмущений оказывается более сложной:

$$\lambda^2 + \lambda \left(\frac{2}{2E - \delta(E - 1)} + \frac{\mu u_n^0 |k|}{V_\Phi E} \right) + \frac{2\mu u_n^0 |k| - \delta(E - 1)V_\Phi}{(2E - \delta(E - 1))EV_\Phi} = 0, \quad \lambda = \omega/E|k|V_\Phi.$$

Такая зависимость инкремента от волнового вектора приводит к тому, что коротковолновые возмущения с длиной волны $k > \delta(E - 1)V_\Phi/2\mu u_n^0$ являются затухающими. Существует также длина волны возмущения, растущего с наибольшей скоростью. Неустойчивость может проявляться в системах, характерный размер которых больше, чем $L_c > 2\pi\mu u_n^0/\delta(E - 1)V_\Phi$. Видно, что вблизи точки максимума зависимости $u_n(V_\Phi)$ ($\delta \rightarrow 0$) неустойчивость реально может не наблюдаться, так как $L_c \rightarrow \infty$. Конечно, зависимость скорости волны горения от кривизны феноменологическая; однако, следуя этому предположению, можно сделать вывод, что неустойчивость фронта может не проявляться, если размер системы будет меньше критического L_c .

Авторы выражают искреннюю благодарность фонду Дж. Сороса и Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18505) за оказанную финансовую поддержку данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин В.С., Дробышевич В.И. и др. Фильтрационное горение газов // ФГВ. — 1983. — 19, № 2. — С. 17—26.
2. Потынников С.И., Бабкин В.С. и др. Исследования тепловой структуры волны фильтрационного горения газов // Там же. — 1985. — 21, № 2. — С. 19—25.
3. Лаевский Ю.М., Бабкин В.С. и др. К теории фильтрационного горения газов // Там же. — 1984. — 20, № 6. — С. 3—13.
4. Ландау Л.Д. К теории медленного горения // ЖЭТФ. — 1944. — 14, № 6.

630090, г. Новосибирск,
ИХКиГ СО РАН

Поступила в редакцию
27/VII 1993

УДК 536.46+678.011

Г.Н. Исаков

МАКРОКИНЕТИКА ТЕРМО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНОПЛАСТИКА ПРИ НАГРЕВЕ В ПОТОКЕ ГАЗА

Экспериментально изучены закономерности термохимического разрушения органопластика в потоке высокотемпературного газа (азот, воздух). В помощь предложенных ранее методик определены энергии активации, предэкспоненты, тепловые эффекты, порядки твердофазной и гетерогенной реакций окисления.

© Г.Н. Исаков, 1994.

Использование многослойных покрытий [2, 3] — один из перспективных способов тепловой защиты стенок высокогенеретических установок и аппаратов космической техники от терморазрушения в условиях аэродинамического нагрева [1]. Комбинации слоев могут быть различными: полимер + стеклопластик [2], углефенольные композиты с различными наполнителями и одним связующим [3], а также слои из разнородных композиционных материалов, например углепластик + органопластик. Последний в силу хороших адгезионных и прочностных свойств [4—6] может применяться во внутренних слоях тепловой защиты. Широкое распространение получили органопластики на основе синтетических сверхпрочных высокомолекулярных волокон (СВМ) [4—6] и эпоксидных связующих [6] с объемным наполнением ~60—70 %.

В данной работе изучено термохимическое разрушение органопластика [4—6], состоящего из эпоксидного связующего ЭДТ-10 и армирующего материала на основе однородной ткани ОТА-С (ТУ 6-06-9-138-89), изготовленной из жгута СВМ-1 (ТУ 6-06-8-57-88). Высокоскоростной нагрев образцов осуществляется в потоке газа (азот, воздух), поэтому макрокинетика процессов деструкции определена в условиях, близких к эксплуатационным [1]. Кинетические параметры твердофазной и гетерогенной реакций, определенные с помощью методик [7—9], могут быть использованы для построения оптимальных математических моделей термохимического разрушения многослойных теплозащитных покрытий (ТЗП) под воздействием высокоинтенсивных тепловых потоков [1—3].

Проведенные в [1, 7—10] исследования показали, что при высоких скоростях нагрева реакции термо- и термоокислительной деструкции полимерных композиционных материалов (КПМ) могут быть с хорошей точностью описаны кинетическими уравнениями

$$d\eta/dt = k_i(1 - \eta)^n, \quad i = s, w. \quad (1)$$

Для твердофазной реакции термодеструкции константа скорости имеет вид [2, 9, 10]

$$k_s = k_{0s} \exp(-E_s/RT_s), \quad (2)$$

а для гетерогенной реакции окисления при избытке окислительной компоненты она записывается, как [3, 9, 11]

$$k_w = k_{0w}(S/\rho_s V)(\rho_e c_e)^v \exp(-E_w/RT_w). \quad (3)$$

В выражениях (1)—(3) t — время; T — температура; ρ — плотность; $\eta = (\rho_n - \rho)/(\rho_n - \rho_k)$ — степень превращения; E_s , k_{0s} , n , E_w , k_{0w} , v — энергии активации, предэкспоненты, порядки твердофазной и гетерогенной реакций; S , V — поверхность и объем образца; c_e — концентрация окислительного компонента; R — универсальная газовая постоянная; индексы n — начальное, k — конечное, s — твердофазное, w — гетерогенное, $*$ — характерное, e — газообразное.

В условиях высокоскоростного нагрева кинетические кривые $\eta_i(T)$ могут быть получены методом импульсного нагрева с последующим охлаждением (замораживанием) [1, 9, 10]. Эксперимент проводится следующим образом. Образец из органопластика в виде диска диаметром $\sim 10^{-2}$ и высотой $\sim 8 \cdot 10^{-4}$ м помещается на королек термопары и быстро вводится в полость установки [9]. По истечении заданного времени ($t - t_n$) он быстро выводится из полости установки и «замораживается» в потоке холодного азота ($T_e \leq 300$ К). При этом время установления t_n характеризует тепловую и диффузионную релаксацию процессов тепло- и массопереноса в образцах с малой толщиной h , которая выбирается [9] из соотношения

$$t_{1r} < t_{zr} < t_\phi < t_{1d} < t_{zd} \ll t_{xi}, \quad (4)$$

где $t_{xi} \approx (d\eta_i/dt)^{-1}$ — характерное время реакции; t_{1r} , t_{1d} — время теплового и диффузионного запаздывания в образце; t_ϕ — характерное время фильтрации.

трации; $t_{2\tau}$, t_{2d} — время теплового и диффузионного запаздывания между газообразной средой и образцом [9]. Следует отметить, что неравенства (4) справедливы для оценки толщины образцов при определении потери массы в широком диапазоне скоростей нагрева (до 140 К/с) и не зависят от типа реакций.

Проверенные по (4) оценки показали, что при $h \approx (0,2 \div 1) \cdot 10^{-3}$ м в диапазоне скоростей нагрева $dT_w/dt \approx 4,0 \div 150$ К/с и газового потока $u_e \sim 1 \div 10$ м/с [9] $t_h/(t - t_h) \ll 1$. Это позволяет использовать метод импульсного нагрева [9, 10] для определения потери массы образцов в процессе термохимического разрушения (точность $\approx 5,7\%$), при этом их количество в параллельных экспериментах не превышает 4—5.

На рис. 1 показано изменение массы в зависимости от времени и температуры $T_i = T_e$. Ход кривых носит экспоненциальный характер. В случае обдува воздухом при $T_w > 770$ К и $(t - t_h) > 40$ с в окрестности образцов наблюдалось пламенное горение и скачкообразное изменение потери массы (отмечено стрелками). Представление результатов эксперимента с использованием координаты $(t - t_h)$ позволяет исключить из расчетных формул влияние инертного нагрева на кинетику реакций и проводить спрямление экспериментальных данных по уравнениям (1)–(3) в полулогарифмических координатах $(\ln \frac{d\eta_i}{dt}, T_i^{-1})$ [9]. Время t_h определяется по показаниям термопары, а также по кривым $\rho_i/\rho_{hi} = f(t)$.

В результате обработки опытных данных по термохимическому разрушению органопластика в потоке газа (азот, воздух) при $T_i \geq 600 \div 900$ К в диапазоне скоростей нагрева до ~140 К/с получены следующие значения кинетических параметров:

для реакции термодеструкции

$$E_s = 93,5 \text{ КДж/моль}, k_{os} = 2,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}, n = 1,0;$$

для реакции термоокислительной деструкции

$$E_w = 49,5 \text{ КДж/моль}, k_{ow} = 4,9 \cdot 10^2 \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \right)^\nu, \nu = 0,3.$$

Для проверки правильности определения кинетических параметров решена прямая задача, т.е. получены расчетные зависимости ρ_i/ρ_{hi} от $(t - t_h)$ для термо- и термоокислительной деструкции (на рис. 1 показаны штриховыми линиями). Наблюдается хорошее согласие расчета с экспериментом.

Величины тепловых эффектов Q_s и q_w для рассматриваемых реакций исследуемого органопластика можно найти из экспериментальных данных по высокоскоростному нагреву, которые представляют собой зависимости

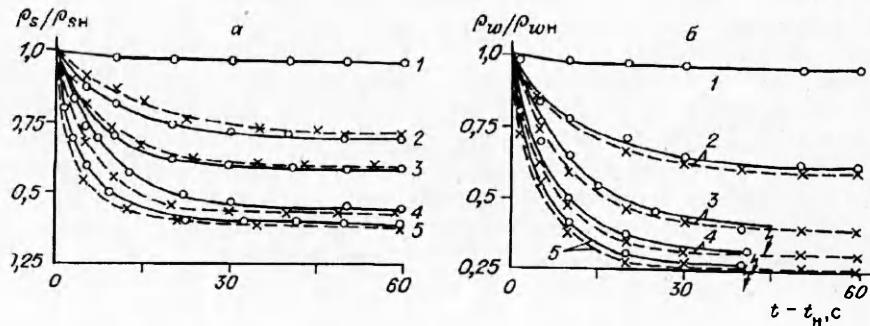


Рис. 1. Потеря массы при нагреве образцов в потоке азота (а) и воздуха (б).
 T_i , К: 1 — 668, 2 — 735, 3 — 770, 4 — 790, 5 — 823.

Рис. 2. Зависимости характерных температур термо- и термоокислительной деструкции органопластика от скорости нагрева в потоке газа.
1 — азот; 2 — воздух.

характерной температуры T_* от скорости нагрева dT_w/dt . Для процесса термодеструкции в качестве T_* берется температура начала разложения T_{hp} [7], а для термоокислительной — температура инертного прогрева T_n [8]. Методика их определения приведена и обоснована в [7—9].

На рис. 2 приведены зависимости температуры от скорости нагрева, полученные при отжиге образцов органопластика в потоке азота и воздуха на экспериментальной установке [9]. Вид этих кривых соответствует релаксационным представлениям о процессах термо- и термоокислительной деструкции [7, 9] как при нагреве в потоке инертного газа (азота), так и при зажигании [8, 9] в потоке газообразного окислителя (воздуха).

Для определения теплового эффекта реакции термодеструкции воспользуемся формулами из [7, 9]

$$T_{hp}^{-1} = z_1 - z_2 \ln (dT_w/dt), \quad (5)$$

где

$$z_1 = \frac{R}{E_s} \ln \frac{z_2'}{z_1'}; \quad z_2 = \frac{R}{E_s}; \quad z_2' = \frac{Q_s k_{0s}}{\rho_s c_{ps}} F(\Theta_{sh});$$

$$\Theta_{sh} = E_s(T_{sh} - T_{hp})/RT_{hp}^2, \quad \Theta_e = E_s(T_e - T_{hp})/RT_{hp}^2$$

— безразмерные начальная температура и температура газового потока; $F(\Theta_{sh}) = (-\Theta_{sh})[0,368(-\Theta_{sh}) - 1]$ — безразмерная функция начальной температуры [9]. Величина

$$z_1' = \frac{\Theta_e}{(\pi \tau_{hp})^{-0.5}(1 - \Theta_{sh}/\Theta_e) - 1} + 0,632\Theta_{sh}\left(2 - \frac{\Theta_{sh}}{\Theta_e}\right) \quad (6)$$

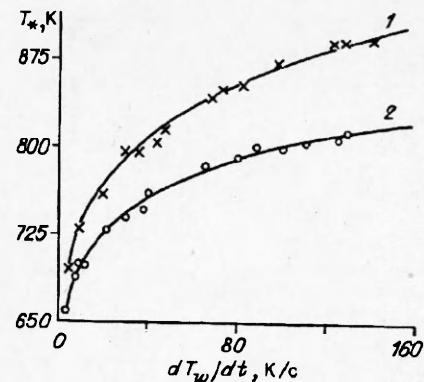
определяется в момент времени t_{hp} , которое в безразмерном виде запишется так:

$$\tau_{hp} = t_{hp} \frac{\alpha^2}{\lambda_s c_{ps} \rho_s}. \quad (7)$$

Исходные данные, используемые при определении Q_s по формулам (5) — (7), приведены в таблице. Расчеты проведены при $T_{sh} = 300$ К, $\lambda_s = 0,15$ Вт / (м · К) и объемной теплоемкости $\rho_s c_{ps} = 1,35 \cdot 10^6$ Дж / (м³ · К). Коэффициент теплоотдачи α определяется из параллельных экспериментов с помощью кривой разогрева $T_w(t)$ датчика нестационарного теплового потока типа «полубесконечной» стенки [9]. Таким образом, зная зависимость $T_{hp} = f(dT_w/dt)$, температуру газового потока T_e , коэффициент теплоотдачи α и величины E_s , k_{0s} , удается определить произведение $Q_s k_{0s}$, а затем и тепловой эффект реакции термодеструкции Q_s : $Q_s = (8,2 \pm 1) \cdot 10^5$ Дж / кг (погрешность ~15 % при доверительной вероятности 0,95).

Тепловой эффект реакции термоокислительной деструкции. Для определения $q_w k_{0w}$ целесообразно использовать релаксационные представления о процессах зажигания [8]. В этом случае связь характерной температуры T_n со скоростью нагрева dT_w/dt аналогична (5) и запишется в виде [8]

$$T_n^{-1} = A_w - B_w \ln (dT_w/dt), \quad (8)$$



Процесс	$T_e, \text{К}$	$\alpha, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	$T_*, \text{К}$	$t_{\text{HP}}, \text{с}$	$dT_w/dt, \text{К}/\text{с}$	$q_w^{\text{пад}}, 10^{-5} \text{ Вт}/\text{м}^2$
Термодеструкция	858	230	693	13,1	4,3	1,283
	913	328	730	6,3	10	2,011
	1118	334,1	798	3,4	30	2,733
	1173	324,6	803	2,95	45	2,834
	1223	485	853	1,5	83	4,4766
	1238	497	890	1,47	141	4,6619
Термоокислительная деструкция	683	169	660	—	4,1	0,647
	728	234	690	—	8,5	1,002
	733	257	700	—	11	1,113
	808	321	730	—	22	1,631
	933	471,5	800	—	100	2,985
	993	501,5	813	—	130	3,475

где коэффициенты

$$A_w = \frac{R}{2E_w} \ln \frac{DE_w[(qk_0)_w(\rho_n c_e)^\nu]^2}{RT_n^2 \lambda_s c_{ps} \rho_s}, \quad (9)$$

$$B_w = \frac{R}{2E_w}.$$

Здесь ρ_n — плотность газообразного компонента при T_n ; c_e — массовая концентрация окислителя. Входящий в (9) коэффициент записывается в упрощенном виде

$$D = \frac{0,54(m+1)(\bar{m}+1)^2}{\bar{m}(-\Theta_{sh})}, \quad (10)$$

если в физическом условии зажигания [8, 9] взять

$$\bar{m} = \frac{(-\Theta_{sh})(1-\nu\beta)-1}{(-\Theta_{sh})/\Theta_e + 1}, \quad \beta = \frac{RT_n}{E_w}. \quad (11)$$

В (10) m — показатель степени в выражении для профиля температуры в твердом теле [8, 9].

С помощью формул (8)–(11) по экспериментальным данным (см. рис. 2, 2, таблицу) для исследуемого органопластика определены значения $(qk_0)_w$, а затем и q_w . В диапазоне температур T_n до ~ 820 К и скоростей нагрева до ~ 140 К/с

$$q_w = (5,4 \pm 0,9) \cdot 10^5 \text{ Дж}/\text{кг}.$$

Погрешность определения не превышает $\sim 17\%$ при доверительной вероятности 0,95.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Предложенная ранее в [7–9] методология определения кинетики термо- и термоокислительной деструкции КПМ в условиях высокоскоростного нагрева апробирована на органопластике. Она дает возможность комплексно исследовать эти процессы в диапазоне тепловых потоков до $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ Вт}/\text{м}^2$ (см. таблицу).

2. Такой подход позволяет упростить кинетические схемы реакций терморазложения органопластика при высоких температурах и скоростях нагрева, а полученные макрокинетические параметры ($E_s, Q_s, k_0, n, E_w, q_w, k_{\text{шв}}, \nu$) использовать в инженерных расчетах при проектировании тепловой защиты летательных аппаратов и высокоэнергетических установок [1].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код 93-013-17286).

ЛИТЕРАТУРА

1. Полежаев Ю.В., Юрьевич Ф.Б. Термовая защита. — М.: Энергия, 1976. — 392 с.
2. Гришин А.М., Якимов А.С. Пиролиз двухслойного теплозащитного материала под воздействием заданного теплового потока // ФГВ. — 1986. — 22, № 4. — С. 42—48.
3. Зинченко В.И., Якимов А.С. Режимы термохимического разрушения углефенольного композиционного материала под воздействием теплового потока // Там же. — 1988. — 24, № 2. — С. 141—149.
4. Авророва Л.В., Волохина А.В., Глазунов В.Б. и др. Химические волокна третьего поколения, выпускаемые в СССР // Химические волокна. — 1989. — № 4. — С. 21—26.
5. Град Н.М., Бахарева В.Е., Будanova Г.П. и др. Эпоксидный органотекстолит, армированный тканью из жгутов СВМ // Пластические массы. — 1991. — № 9. — С. 31—32.
6. Католин С.В., Романов П.П. и др. Сопоставление физико-химических свойств односторонне ориентированных органопластиков на основе эпоксидного и полиамида связующих // Химические волокна. — 1991. — № 5. — С. 46—48.
7. Исааков Г.Н., Несмелов В.В., Вишневский Г.Е. и др. К теории релаксационных процессов в разлагающихся полимерных материалах при высокointенсивном конвекторном нагреве // Докл. АН СССР. — 1984. — 278, № 5. — С. 1112—1115.
8. Исааков Г.Н., Дехтарь Р.А. Релаксационный анализ закономерностей гетерогенного зажигания полимеров при радиационно-конвективном теплообмене // ФГВ. — 1989. — 25, № 4. — С. 3—8.
9. Исааков Г.Н. Моделирование нестационарных процессов тепломассопереноса и воспламенения в реакционноспособных средах. — Томск: Изд-во ТГУ, 1988. — 234 с.
10. Шленский О.Ф. Термовые свойства стеклопластиков. — М.: Химия, 1973. — 224 с.
11. Isakov G.N. The mathematical model of ignition and combustion of heterogeneous systems // Proc. Russ. — Japan. Symposium. — Khabarovsk, 1992. — P. 144—150.

634050, г. Томск,
НИИПММ

Поступила в редакцию 3/VI 1993,
после доработки — 24/IX 1993

УДК 541.124.7

О.Ф. Шленский

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ГРАНИЦА МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ХИМИЧЕСКИ НЕСТОЙКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Отмечена сопоставимость результатов определения достижимых перегревов химически нестойких соединений, полученных различными методами. Обращено внимание на важность корректного использования сложившейся и вновь предлагаемой терминологии.

При математическом моделировании тепловых процессов в расчетах нестационарных температурных полей зависимости теплофизических свойств и скоростей от температуры аппроксимируют соответствующими аналитическими функциями. На границах стабильного и нестабильного состояний эти функции должны иметь разрыв непрерывности в связи с изменением фазового состояния вещества. Температуры и давления на таких границах обычно определяют экспериментальными методами, так как теоретические расчеты дают весьма неточные результаты.

Существует большое количество методов определения верхней границы метастабильного состояния веществ (зависимости температуры от давления $T(P)$) вблизи линии спинодали [1, 2] для веществ, претерпевающих фазовые переходы без изменения химического состава. Температуру максимального перегрева вещества в метастабильном состоянии (выше этой температуры происходит спонтанное вскипание или возгонка) называют температурой достижимого перегрева T^* или спонтанного вскипания (ТДП).

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется экспериментальному определению достижимых перегревов химически нестабильных веществ. При их переходе из метастабильного конденсированного состояния полностью или частично в газовую fazу происходит химическая реакция терморазложения [3—6]. Из-за отсутствия сложившихся традиций наметилась тенденция использовать для верхней границы (по T и по p)

© О.Ф. Шленский, 1994.