

ворит о том, что метод выделения лимитирующих стадий [5] полезен и при изучении процессов горения.

На рис. 5 дана зависимость времени полупревращения H_2 ($t_{1/2}$) от давления при различных температурах. Видно, что при $T \geq 2500$ К и $p \geq 10^6$ Па времена столь малы, что требуется тщательный анализ влияния релаксационных процессов.

Проведенное выше рассмотрение относится к механизму и константам скоростей, указанным в таблице, и носит оценочный характер. Это связано с недостаточной изученностью констант скоростей во всей расчетной области значений p и T . Поэтому температурная зависимость предэкспонентов, а также констант скоростей, протекающих без энергии активации, во внимание не принималась. Возможное изменение констант может внести количественные и качественные коррективы в предложенные упрощенные механизмы. Не исключено, что влияние диффузии молекулярной и турбулентной, а также конкретных граничных условий реального процесса горения, также изменит роль отдельных элементарных актов. Учет этих фактов — задача дальнейшего исследования.

Авторы благодарят В. И. Димитрова за полезное обсуждение результатов работы.

*Поступила в редакцию
7/III 1980*

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., Мир, 1968.
3. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
4. Г. Шотт, Р. Гетзингер.— В сб.: Физическая химия быстрых реакций. Под ред. И. С. Заслонко. М., Мир, 1976.
5. В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, Н. И. Озерковская.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черногловка, 1977.
6. В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов и др. Докл. АН СССР, 1979, 245, 3, 631.
7. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1974.
8. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М., Наука, 1970.
9. Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская, Н. И. Озерковская. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 9, 1920.

РАСЧЕТ ОБРАЗОВАНИЯ И ДВИЖЕНИЯ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРА ПРИ МОЩНОМ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИИ В ЕГО ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

*А. И. Марченко, Г. С. Романов
(Минск)*

Воздействие на полимерные материалы мощных потоков энергии может приводить к их интенсивному нагреванию и разложению — термической деструкции. В результате происходит расслоение полимера на две фазы — газ и конденсат — и взрывообразное расширение материала.

Физическая модель исследуемого явления и его количественное описание даны в [1] для случая однородного по объему полимера энерговыделения в условиях, когда можно не рассматривать движения среды и пренебречь возникающими градиентами величин.

В настоящей работе указанная модель обобщена на случай воздействия мощного источника на свободную поверхность плоского слоя полимера при неоднородном по объему энерговыделении. В таких условиях для расчета параметров процесса деструкции необходимо привлечение полной системы уравнений движения сплошной среды.

Постановка задачи. Мощное энерговыделение в поверхностном слое полимера и нагревание его от начальной температуры T_{00} до некоторой температуры T_0 (температуры активации) приводит к тепловой деструкции, в результате чего в ходе процесса все большая часть полимера превращается в газ с относительной массовой концентрацией β , зависящей от времени. Для определения β воспользуемся кинетическим уравнением [1]

$$\partial\beta/\partial t = k(1 - \beta). \quad (1)$$

Величина k задается следующей формулой [1]:

$$k = k_0[1 - (1 - \alpha) \exp(-\beta/\beta_0)] \exp(E_0/T_0 - E_0/T_c),$$

где α и β_0 — параметры аппроксимации; E_0 и T_0 — энергия и температура активации; k_0 — константа, зависящая от материала.

В дальнейшем воспользуемся двухтемпературной моделью среды [1], когда из-за малого коэффициента поглощения газа [2] энергия источника выделяется только в конденсате, а теплопроводностью между газом и полимером практически можно пренебречь [1]. При этом каждый из компонентов двухфазной среды будет иметь свою температуру (T_g — температура газа, T_c — конденсата) и вести себя относительно независимо. Масса конденсата $(1 - \beta)M$ изменяет свою внутреннюю энергию E_c в результате разложения

$$\partial E_c/\partial t = (1 - \beta)MF - e_g(T_c)M \cdot \partial\beta/\partial t. \quad (2)$$

Здесь F — энерговыделение в единице массы полимера. Для функции F используется следующее выражение

$$F = F(r) = q_0 \kappa \exp\left[-\kappa \int_0^r \rho_c dr\right],$$

где κ — массовый коэффициент энергопоглощения в среде; q_0 — поверхностная плотность потока энергии; ρ_c — плотность конденсата; r — эйлера координата рассматриваемой точки; M — масса полимера; $E_c = e_c(T_c)M(1 - \beta)$ — внутренняя энергия всей массы конденсата; $e_c = c_g T_c$, $e_g(T_c) = c_g T_c + \lambda_1$ — удельные энергии конденсата и газа; λ_1 — энергия фазового перехода; c_c и c_g — теплоемкости конденсата и газа.

Для газового компонента источником энергии является газ, поступающий из конденсата в результате его деструкции, а уменьшение энергии происходит из-за расширения

$$\partial E_g/\partial t = e_g(T_g)M \cdot \partial\beta/\partial t - p \cdot \partial V/\partial t, \quad (3)$$

где $E_g = e_g(T_g)M\beta$ — внутренняя энергия всей массы газа; V — объем; $v = 1/\rho = V/M$ — удельный объем смеси. Систему (1)–(3) дополняет соотношение для давления в среде

$$p = RT_g/\mu v_g. \quad (4)$$

Здесь μ — молекулярная масса газа; $v_g = v/\beta$ — его удельный объем; R — универсальная газовая постоянная.

Система уравнений (1)—(4) не содержит, однако, описания начальной фазы изучаемого процесса. Для расчета термодинамических параметров полимера при нагревании его от начальной температуры до температуры активации, т. е. до начала процесса разложения конденсата ($T \geq T_0$), использовались следующие соотношения:

уравнение баланса для внутренней энергии конденсата

$$\partial E_c / \partial t = MF - p \cdot \partial V / \partial t; \quad (5)$$

уравнение состояния конденсата

$$p = \Gamma \rho (e_c - e_0) + B(\rho / \rho_0 - 1), \quad (6)$$

где E_c и e_c — аналогичны (2) при $\beta = 0$: $E_c = e_c M$, $e_c = c_c T_c$, $e_0 = c_c T_{00}$; Γ и B — константы, зависящие от материала. Уравнения (1)—(6), связывающие тепловые характеристики двухфазной двухтемпературной среды (газ — конденсат), следует дополнить соотношениями, необходимыми для расчета динамики ее движения (в лагранжевой форме) [3]

$$\partial r / \partial t = u, \quad \partial u / \partial t = -v_0 \cdot \partial(p + q) / \partial s, \quad v = v_0 \cdot \partial r / \partial s. \quad (7)$$

Здесь u — скорость; r и s — эйлерова и лагранжева (массовая) координаты; p и q — давление и псевдовязкость. После достижения температуры T_0 движение среды происходит под действием давления газовой фазы, т. е. уравнение состояния (6) заменяется на (4), а (5) — на (2).

Таким образом, приведенная постановка задачи и соответствующая ей замкнутая система (1)—(7) позволяют количественно описать процесс термической деструкции полимеров под действием заданного энерговыделения с учетом нагревания и кинетики разложения полимера, а также газодинамических закономерностей движения двухфазной среды.

Для численного решения задачи система (1)—(7) приводится к безразмерному виду введением характерных параметров r_0 , ρ_0 , c_0 , T_0 таким образом, что $t_0 = r_0 / c_0$, $p_0 = \rho_0 c_0^2$, $E_0 = c_0^2$, $F_0 = T_0 c_c c_0 / r_0$, где t_0 , p_0 , E_0 , F_0 — единицы измерения времени, давления, внутренней энергии и объемной мощности энерговыделения соответственно. Начальные условия для решения безразмерной системы, соответствующей уравнениям (1)—(7), $T_c = T_g = T_1$, $v = 1$, $\beta = 0$, где T_1 — начальная температура среды.

Результаты численных расчетов. Рассмотрим результаты численного расчета системы (1)—(7), полученные для источника энерговыделения с поверхностной плотностью $4,4$ МВт/см² и длительностью 200 мкс, действующего на свободную поверхность пластины из тефлона (политетрафторэтилена) толщиной 1 мм, приведенной в контакт с жесткой стенкой. Отметим, что выбранный источник соответствует функции энерговыделения $\sim 4,2 \cdot 10^4$ МВт/кг в работе [1].

При расчетах использованы следующие константы процесса термической деструкции тефлона: $k_0 = 3,76 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹, $T_0 = 733$ К, $E_0 = 4 \cdot 10^4$ К, $\alpha = 0,5$, $\beta_0 = 0,1$, $\mu = 0,1$ кг/моль, $\rho_0 = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³, $c_c = 1,045 \cdot 10^3$ Дж/(кг · К), $c_g = 0,745 \cdot 10^3$ Дж/(кг · К) [4]; $\kappa = 0,9545$ м²/кг [4] (для монохроматического излучения с длиной волны $\lambda = 10,6$ мкм), $\Gamma = 0,59$, $B = 2,82 \cdot 10^6$ м²/с² [5], $\lambda_1 = 1,74 \cdot 10^6$ Дж/кг [6]. В численных расчетах использованы следующие значения характерных величин: $r_0 = 10^{-2}$ м, $t_0 = 10^{-5}$ с, $\rho_0 = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³, $p_0 = 2,2 \cdot 10^3$ Па, $c_0 = 10^3$ м/с, $E_0 = 10^6$ Дж/кг, $T_0 = 733$ К, $F_0 = 0,766 \cdot 10^5$ МВт/кг. При выполнении численных расчетов начало координатной сетки ($r(t=0) = 0$, $s = 0$) выбрано на свободной поверхности пластины, при этом на жесткой стенке всегда $r = 0,1$ и $s = 0,1$.

На рис. 1—5 представлены результаты численного расчета указанного выше варианта. Из рассмотрения результатов можно сделать вывод

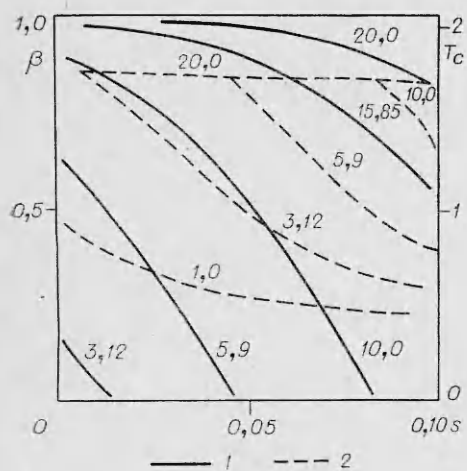


Рис. 1. Распределение концентрации газа β (1) и температуры конденсата T_c (2) по координате s для различных моментов времени (см. цифры у линий).

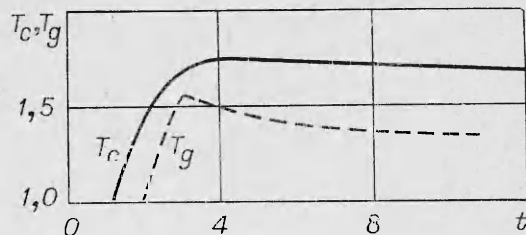


Рис. 2. Зависимость T_c и T_g от времени t при $s=0,005$.

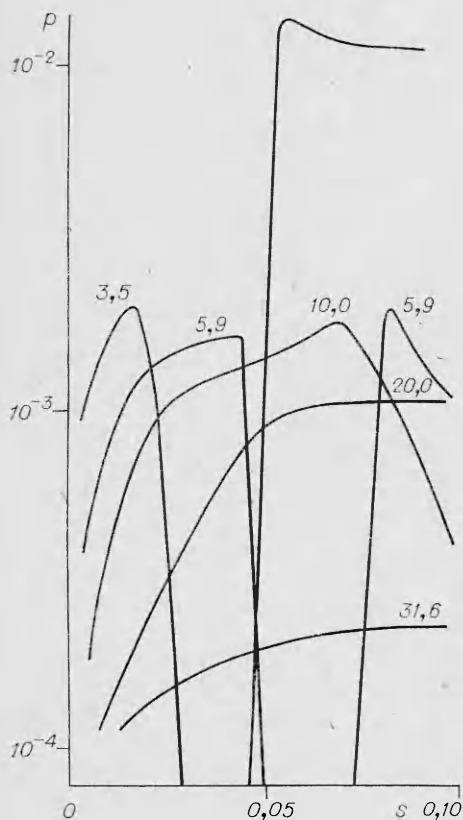


Рис. 3. Распределение $p(s)$ для различных моментов времени (см. цифры у линий).

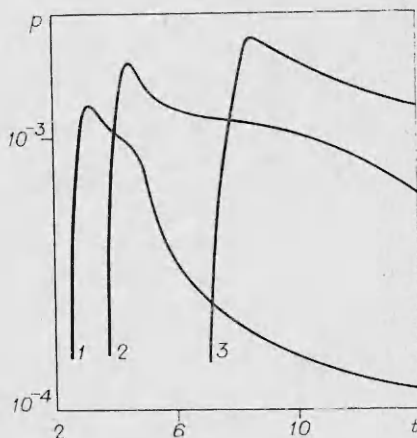


Рис. 4. Зависимость давления p от времени t при $s=0,005$ (1), $0,025$ (2), $0,065$ (3).

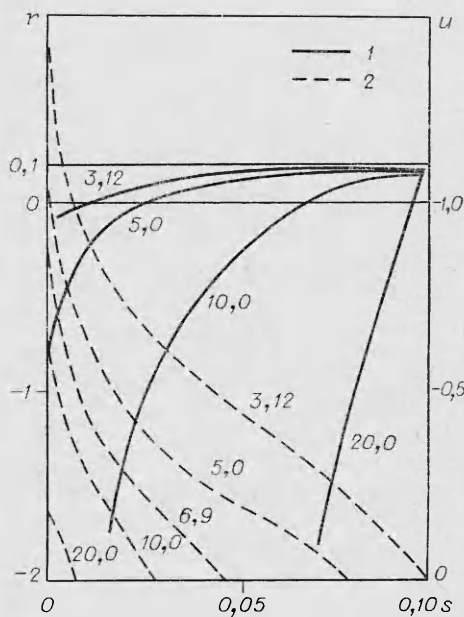


Рис. 5. Зависимость между эйлеровой $r(s)$ (1) и $u(s)$ (2) для различных t (см. цифры у линий).

о том, что качественное поведение процесса разложения полимера во времени аналогично [1]. Вместе с тем в данном расчете наблюдается существенное влияние газодинамического движения среды на количественные характеристики процесса. Прежде всего замедляется рост во времени величины β (см. рис. 1, 1), что связано с охлаждением среды при ее расширении в свободное пространство. При этом температура конденсата T_c в ходе процесса не превышает $T_{\max} \sim 1,72$ (см. рис. 1, 2), а температура газа T_g всегда меньше T_c и при достижении $T_c = T_{\max}$ ($\beta = 1$) достаточно быстро падает со временем (см. рис. 2).

Полученные результаты показывают также существенное влияние газодинамики на амплитудные значения p . Если в [1] величина p_{\max} достигала значения $\sim 2 \cdot 10^2$ МПа, то в настоящем случае $p_{\max} \sim 0,5 \cdot 10^2$ МПа в фазе, предшествующей разложению (см. рис. 3), — при нагреве полимера как однородной среды, по которой распространяется ударная волна в соответствии с уравнением состояния (5). На стадии разложения, сопровождаемой интенсивным расширением двухфазной системы, амплитудные значения p не превышают $\sim 0,1 \cdot 10^2$ МПа (см. рис. 4). Это естественно связать с наличием свободной границы у полимера и его газодинамическим расширением (см. рис. 5), в отличие от рассмотренного в [1] случая поршня большой массы, препятствующего движению среды. В заключение отметим, что расчеты, проведенные для других полимерных материалов, показали аналогичный рассмотренному здесь случаю качественный характер результатов.

Поступила в редакцию
25/XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Копотев, И. В. Немчинов. ФГВ, 1979, 15, 3, 65.
2. S. H. Slivinsky, N. E. Ogle. J. Appl. Phys., 1977, 48, 3660.
3. Р. Рихтмайер, К. Мортон. Разностные методы решения краевых задач. М., 1972.
4. Е. М. Воронкова и др. Оптические материалы для инфракрасной техники. М., Наука, 1965.
5. High-Velocity Impact Phenomena. Ed. R. Kinslow, N.-Y., Acad. Press, 1970.
6. Ю. В. Полетаев, Ф. Б. Юревич. Тепловая защита. М., Энергия, 1976.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНА С УГЛЕРОДОМ

М. А. Корчагин, В. В. Александров
(Новосибирск)

Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системе Ti—C является типичным и хорошо изученным примером «безгазового горения» [1, 2]. Имея практическое значение, эта система интересна также в теоретическом плане, как первая, для которой приведены экспериментальные доказательства «капиллярного растекания» [3], обсуждавшегося ранее лишь теоретически [4]. Критический анализ, однако, показывает, что на основании имеющихся экспериментальных данных еще нельзя сделать однозначного строгого заключения о том, что процесс растекания определяет скорость горения, так как образование полостей в месте нахождения макротел из титана (шарики диаметром 100—200 мкм, цилиндры диаметром 3—5 мм) может происходить и в стадии догорания. Тем более, что при изучении воспла-