

3. Glotov O.G., Zyryanov V.Ya. The effect of pressure on characteristics of condensed combustion products of aluminized solid propellant // Archivum combustionis. — 1991. — 11, N 3—4. — P. 251—262.
4. Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И. и др. Волокнистые фильтрующие материалы ФП. — М.: Знание, 1968. — 78 с.
5. Цейтлин В.Г. Техника измерения расхода и количества жидкостей, газов и паров. — М.: Изд-во комитета стандартов, 1968. — 192 с.
6. Бахир Л.П., Левашенко Г.И. Исследование размеров капель окиси алюминия вблизи горячей поверхности топлива // ФГВ. — 1973. — 9, № 6. — С. 842—849.
7. Экспресс-информация ТС-4 "Аналитические приборы и приборы для научных исследований", вып. 9. Использование лазерных источников излучения для определения размеров частиц и анализа газов. — М.: ВНИИинформации и экономики, 1987. — С. 1—6.
8. Градус Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. — М.: Химия, 1979. — 232 с.
9. Федотова Т.Д., Малахов В.В., Глотов О.Г. и др. Перманганатометрическое определение металлического алюминия в конденсированных продуктах горения // Сибирский химический журнал. — 1992. — Вып. 2. — С. 37—38.
10. Гусаченко Е.И., Фурсов В.П., Шевцов В.И. и др. Особенности формирования агломератов при горении смесевых композиций // Физика аэродисперсных систем, выпуск 21. Киев—Одесса: Вища школа, 1981. — С. 62—66.
11. Андреев С.Е., Товаров В.В., Перов В.А. Закономерности измельчения и исчисление характеристик гранулометрического состава. — М.: Металлургиздат, 1959. — 437 с.
12. Теория турбулентных струй // Под ред. Г.И. Абрамовича. — М.: Наука, 1984. — 716 с.
13. Буш, Варнок, Лейдермен и др. Образование волн сжатия при горении смесей, содержащих частицы горючего: II. Влияние движения частиц // РТК. — 1968. — 6, № 2. — С. 114—120.
14. В.Н. Брандидж, Л. Кавени. Медленногорящие алюминизированные топлива в поле перегрузок // Аэрокосмическая техника. — 1985. — 3, № 1. — С. 47—58.
15. Тимнат И. Ракетные двигатели на химическом топливе. — М.: Мир, 1990. — 294 с.
16. Бабук В.А., Белов В.П., Шелухин Г.Г. О полноте сгорания металлического горючего в составе смесевых конденсированных систем // ФГВ. — 1978. — 14, № 3. — С. 145—147.

630090, г. Новосибирск,
ИХКиГ СО РАН

Поступила в редакцию
4/IV 1994

УДК 536.46

В.И. Зинченко, В.В. Несмелов, А.С. Якимов

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ УГЛЕФЕНОЛЬНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ПОТОКЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗА

Путем динамического взвешивания и измерения температурных полей в реагирующем образце с последующим анализом результатов эксперимента с помощью математического моделирования проведено исследование механизма термохимического разрушения углефенольного композита при взаимодействии с потоком высокотемпературного газа в инертной и окислительной атмосфере. Определено соотношение долей массового уноса за счет термической деструкции и гетерогенных реакций окисления. Установлено, что образование мелкодисперсного углерода при пиролизе полимерного связующего и процессы реагирования в порах оказывают значительное влияние на тепловое состояние и унос массы теплозащитного покрытия.

Исследованию процессов термохимического разрушения углефенольных композитов (УФК), используемых в качестве теплозащитных покрытий (ТЗП), посвящен ряд экспериментальных и теоретических работ [1—6]. Их результаты свидетельствуют о сложности физико-химических превращений в УФК под воздействием интенсивных тепловых нагрузок, характерных для условий движения по траектории входа в атмосферу. Общий унос массы при комбинированном термохимическом разрушении ТЗП определяется пиролизом связующего, окислительными процессами на поверхности и механической эрозией материала [1—3].

При математическом моделировании значительную роль играет информация о механизме протекающих процессов, оценка режима течения газооб-

© В.И. Зинченко, В.В. Несмелов, А.С. Якимов, 1995.

разных продуктов пиролиза в прококсированном слое [2], а также точность используемых в расчетах теплофизических и термокинетических характеристик [4]. В [5] установлено, что состав паров, образующихся при нагреве УФК лазерным излучением, не зависит от интенсивности тепловой нагрузки вплоть до $\sim 5 \cdot 10^4$ кВт/м² и содержит продукты деструкции полимерной связи: метан, воду, окись и двуокись углерода, толуол, фенол и некоторые другие. Дальнейшее увеличение плотности потока энергии приводит к значительным изменениям состава продуктов разрушения.

Результаты [6] свидетельствуют о смещении температурных зависимостей теплопроводности λ_1 и теплоемкости c_{p1} УФК в область высоких температур с увеличением темпа нагрева, связанном с изменением текущей плотности ρ_1 и кинетикой деструкции материала.

Настоящая работа посвящена изучению механизма термохимического разрушения УФК в потоках высокотемпературного азота и кислорода и определению соотношений долей уноса массы за счет процесса пиролиза и гетерогенных реакций окисления.

Методика и результаты эксперимента

Схема проведения испытаний показана на рис. 1. Образец из углепластика 3 в виде цилиндра диаметром $\sim 10^{-2}$ м с теплоизолированными боковой и тыльной поверхностями устанавливался на конце коромысла весоизмерительного устройства 10. На поверхности и в различных сечениях по толщине образца заделывались термопары 1 из хромель-алюмелевой проволоки толщиной ~ 50 мкм. Каждая из термопар, имеющая П-образную форму, предварительно покрывалась слоем жидкого стекла, прокаливалась в печи при температуре ~ 1300 К и устанавливалась в изотермической плоскости. Это позволило свести к минимуму теплоотвод в концы и избежать шунтирования при измерениях температур. Толщина тепловой изоляции из асбоцемента на боковой поверхности образца выбиралась такой, чтобы за время эксперимента тепловая волна не доходила до границы раздела асбоцемент — УФК. Образец подвергался воздействию высокотемпературного газового потока, температура которого измерялась термопарой хромель-алюмель толщиной ~ 200 мкм с погрешностью не более $\sim 1\%$. Скорость газа варьировалась в диапазоне 0,4—3,0 м/с.

При изменении массы образца коромысло 5 отклоняется от начального положения равновесия и через жестко связанный с ним стержень 6 воздействует на зеркальце 8, поворачивая его вокруг оси АВ. Луч лазера 7 (ЛГ-75), отраженный от зеркальца, движется по экрану фотоприемника 9 (фотодиод ФД 6Г), вырабатывающего электрический сигнал, пропорциональный массе образца. Электрические сигналы с термопар (через безомментные вводы 4) и фотоприемника записывались на светолучевом осциллографе Н-115. Частота собственных колебаний измерительного устройства 50 Гц, чувствительность регулировалась путем изменения расстояния между зеркальцем и фотоприемником и составляла 2 мг/мм, тарировка осуществлялась нагружением коромысла весов микрогрузами от аналитических весов. Начальная масса образца ~ 670 мг. Погрешность измерения массы образца при проведении испытаний не превышала $\sim 1\%$, температуры до момента начала реакции ($t_{нр}$) $\sim 1-3\%$, при $t > t_{нр}$ — не более $\sim 6\%$.

Экспериментальные зависимости температур $T_1(y, t)$ и убыли массы $\Delta M = (M_0 - M)$ образцов из УФК при нагреве в потоке азота и кислорода показаны на рис. 2 (y — координаты точек заделки термопар, отсчитываемые от поверхности; M_0, M — начальная и текущая массы образца; t — время).

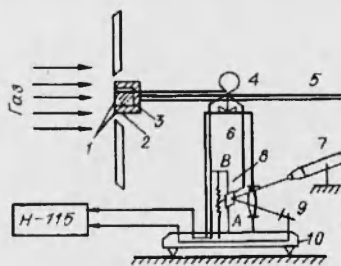


Рис. 1. Схема эксперимента.

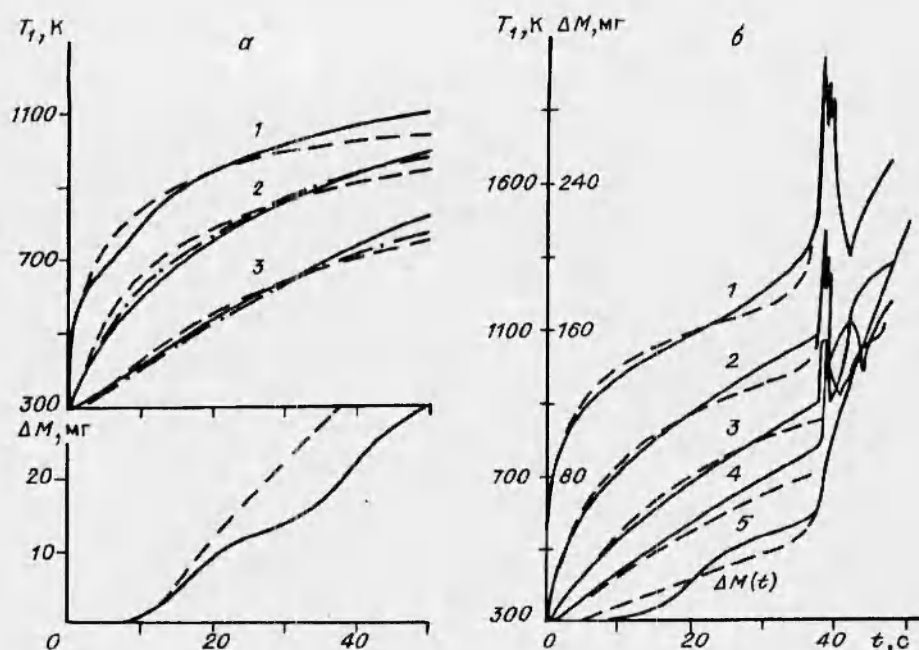


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические зависимости изменения убыли массы $\Delta M(t)$ и температур $T(y, t)$ в различных сечениях по глубине образца из углепластика в потоке азота (а) и кислорода (б).

а — $T_e = 1140$ К, $\alpha = 100$ Вт/(м² · К), y , мм: 1 — 0, 2 — 0,85, 3 — 2,75, — — — — граничное условие первого ряда для $T_w(t)$, - - - - $T_w(t)$, определенное из (5) при $(pc)_{2w} = 0$; б — $T_e = 1150$ К, $\alpha = 270$ Вт/(м² · К), y , мм: 1 — 0, 2 — 1,2, 3 — 2,2, 4 — 3,5, - - - - численный счет температуры и убыли массы.

При анализе результатов эксперимента и проведении расчетов необходимо знать коэффициент теплоотдачи α . С этой целью по завершении испытаний с УФК в тех же условиях теплообмена проводился нагрев датчика, выполненного из асбоцемента по форме и размерам идентичного исследуемому образцу. Регистрировалась температура поверхности датчика $T_w(t)$. Коэффициент теплоотдачи рассчитывался из аналитического решения задачи о конвективном нагреве полубесконечного тела [7].

$$\theta = 1 - [1 - \operatorname{erf}(u)] \exp(u^2),$$

где $\theta = (T_w - T_n) / (T_e - T_n)$, $u = \alpha \sqrt{at} / \lambda$, $\operatorname{erf}(u)$ — интеграл ошибок.

Как видно из рис. 2, а, при нагреве УФК в потоке инертного газа (азот) после достижения температуры поверхности $T_w \geq 500$ К в подповерхностном слое образца начинаются физико-химические превращения, связанные с термической деструкцией полимерной связки и сопровождающиеся выделением газообразных компонентов. При этом на кривых $\Delta M(t)$ имеются точки перегиба, обусловленные изменением скорости уноса массы. Как показывают ранее проведенные исследования [6, 8, 9], такой процесс характерен для композиционных материалов на основе фенольных смол. Причина возникновения колебаний скорости выделения газообразных состоит в закупорке пористого пространства частицами мелкодисперсного углерода, образующегося в результате термического распада углеводородов при фильтрации продуктов деструкции через поры прококсованного слоя. Осаждение углерода на стенках пор приводит к возрастанию давления в порах, которое, согласно оценкам [4, 9], в различных условиях теплового нагружения может достигать $\sim (2 + 14) \cdot 10^5$ Н/м².

Увеличение пористости вследствие пиролиза связующего резко снижает прочность материала, способствует появлению макро- и микротрещин, что вызывает рост скорости уноса массы ($30 < t < 40$ с). У некоторых композиций на основе фенольных смол (например, стеклопластики), повышение

давления в порах приводит к механическому разрушению материала, отрыву поверхностного слоя [9]. С дальнейшим продвижением зоны термического разложения в глубину материала процесс повторяется, и при $t > 40$ с скорость выхода газообразных уменьшается.

Формирование коксового слоя с развитой пористой структурой стимулирует окислительные процессы в связи с возрастанием площади реакционной поверхности. Результаты измерений изменения массы и полей температур в образце УФК при нагреве в потоке кислорода, представленные на рис. 2, б, свидетельствуют о значительном влиянии деструктивных превращений в материале, на характеристики теплообмена. Так, до $t \sim 20$ с изменение массы образца обусловлено совместным протеканием процессов пиролиза и окисления связующего, а также окислением графитовых волокон на поверхности материала. С продвижением зоны разложения в глубину образца благодаря закупорке пористого пространства осаждающимся на стенках пор мелкодисперсным углеродом интенсивность уноса массы снижается ($20 < t < 30$ с), и для $t > 35$ с определяющим становится процесс окисления углерода на поверхности, что при дальнейшем повышении температуры приводит к воспламенению образца ($t \sim 37,5$ с).

Последующее снижение температуры обусловлено затуханием процесса из-за резкого увеличения скорости гетерогенной реакции и падением концентрации кислорода на реагирующей поверхности. Возникает неустойчивый режим горения. При $t > 40$ с процесс стабилизируется и определяется лишь скоростью транспорта молекул окислителя к поверхности. Унос массы не зависит от температуры и зависимость $\Delta M(t)$ носит линейный характер ($dM/dt = \text{const}$), характерный для диффузионного режима реакции. Следует отметить, что при этом окисление протекает не только на внешней поверхности материала, но и на поверхности пор коксового слоя. Об этом свидетельствует поведение кривых $T_1(y, t)$. Оценки показывают, что за время $\Delta t \sim 0,7$ с (время задержки процесса воспламенения между крайними точками заделки термпар) тепловая волна не успевает достичь глубины $y \sim 3,5$ мм.

Резкое возрастание температур по глубине коксового слоя обусловлено экзотермической реакцией в прококсованном слое. Действительно, частицы аморфного углерода, отлагающиеся на стенках пор, обладают высокой химической активностью и могут воспламеняться в кислороде уже при температурах, незначительно превышающих ~ 600 К [3]. Таким образом, наиболее вероятен процесс гетерогенного окисления углерода на стенках пор коксового слоя вследствие диффузии кислорода в поры. Это подтверждается также экспериментами по воспламенению прококсованных композиционных материалов на основе фенольного связующего и стеклоткани [10].

Математическая постановка задачи

На основе ряда общепринятых допущений [4, 11] математическая постановка задачи сводится к решению уравнения сохранения энергии и химической кинетики в подвижной системе координат, связанной с фронтом термохимического разрушения:

$$c_{p1}\rho_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial t} - \omega \frac{\partial T_1}{\partial y} \right) + c_{pr}G \frac{\partial T_1}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y} \right) - Q_n \frac{d\rho_1}{dt}, \quad (1)$$

$$\frac{d\rho_1}{dt} = \frac{\partial \rho_1}{\partial t} - \omega \frac{\partial \rho_1}{\partial y} = \begin{cases} -k_n \rho_{1n} \left(\frac{\rho_1 - \rho_{1*}}{\rho_{1n}} \right) \exp\left(-\frac{E_n}{RT_1} \right), & \rho_1 > \rho_{1*}, \\ 0, & \rho_1 \leq \rho_{1*}, \end{cases} \quad (2)$$

$$c_{p2}\rho_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial t} - \omega \frac{\partial T_2}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial y} \right), \quad (3)$$

$$G = \int_y^1 \frac{d\rho_1}{dt} dy, \quad \omega = (\rho v)_{2w} / \rho_{1w}.$$

Начальные и граничные условия:

$$T_i|_{t=0} = T_n, \quad i = 1, 2; \quad \rho_1|_{t=0} = \rho_{1n}, \quad (4)$$

$$q_w - (\rho v)_{2w}(h_w - h_c) - (\rho v)_{1w}(h_w - h_w^{(1)}) + \\ + A_{\text{эф}} \sigma (T_c^4 - T_{1w}^4) = -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y} \Big|_{y=0-s(t)}, \quad (5)$$

$$q_w = \frac{\alpha}{c_p} (h_c - h_w), \quad \frac{\alpha}{c_p} = \left(\frac{\alpha}{c_p} \right)_0 - \gamma (\rho v)_w,$$

$$J_{jw} + (\rho v)_w C_{jw} = \varphi R_{jw} + (\rho v)_{1w} C_{jw}^{(1)}, \quad j = \overline{1, N}, \quad (6)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y} \Big|_{y=l_1-0} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial y} \Big|_{y=l_1+0}, \quad T_1 \Big|_{y=l_1-0} = T_2 \Big|_{y=l_1+0}, \quad (7)$$

$$\rho \Big|_{y=l_1} = \rho_{1n},$$

$$\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial y} \Big|_{y=l_2} = 0, \quad (8)$$

$$l_1 = L_1 - s(t), \quad l_2 = L_2 + l_1, \quad s(t) = \int_0^t \omega d\tau, \quad J_{jw} = \beta_j (C_{jw} - C_{jn}),$$

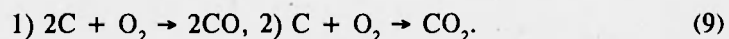
$$\beta = \beta_j = \alpha / c_j; \quad \gamma = 0,2(m_c/m_w)^{0,35}, \quad (\rho v)_{1w} = G_w,$$

$$c_{jn} = (28 + 4,28T \cdot 10^{-3}) / 0,029;$$

$$\frac{1}{m_w} = \sum_{j=1}^N C_{jw} / m_j, \quad \dot{n}_w = \sum_{j=1}^N C_{jw} h_j, \quad (\rho v)_w = (\rho v)_{1w} + (\rho v)_{2w},$$

$$Q = q_w - (\rho v)_{2w}(h_w - h_c) - (\rho v)_{1w}(h_w - h_w^{(1)}) + A_{\text{эф}} \sigma (T_c^4 - T_{1w}^4).$$

При определении C_{jw} из (6) предполагалось, что на поверхности углеродного наполнителя имеют место гетерогенные химические реакции



Молярные и массовые скорости данных реакций приведены в [4].

$$(\rho v)_{2w} = \varphi \rho_w C_{1w} \left[b_1 \left(2 \frac{m_2}{m_1} - 1 \right) + \left(\frac{m_3}{m_1} - 1 \right) b_2 \right], \quad (10)$$

$$b_i = k_i \exp(-E_i / RT_{1w}), \quad \rho_w = p_e / (RT_{1w} \sum_{j=1}^N C_{jw} / m_j).$$

В (10) номер компонента соответствует следующему порядку их перечисления: O_2, CO, CO_2, N_2 ; индекс i отвечает номеру гетерогенной реакции из (9). Здесь и ниже использованы следующие обозначения: y — координата; ρ — плотность; h — энтальпия; G — массовый расход газообразных продуктов разложения связующего; $(\rho v)_{1w}, (\rho v)_{2w}$ — скорости уноса массы за

счет пиролиза смолы и гетерогенных реакций окисления; r — радиус образца; q_w — тепловой поток из газовой фазы; Q_w — суммарный тепловой поток в конденсированную фазу (к-фазу); c_p, λ — коэффициенты теплоемкости и теплопроводности; $\beta, (\alpha/c_p)_0$ — коэффициенты массо- и теплообмена при отсутствии вдува в пограничный слой соответственно; φ — доля поверхности УФК, где идут реакции (9); ω — линейная скорость перемещения поверхности разрушения; $s(t)$ — глубина выгорания; C_{jw} — массовые концентрации компонентов на границе раздела сред; E, k, Q, ν — энергия активации, предэкспонент, тепловой эффект и порядок химической реакции; R — универсальная газовая постоянная; $A_{\text{эф}}$ — приведенный коэффициент излучательной способности; σ — постоянная Стефана—Больцмана; L_1 — начальная толщина первого слоя; m — молекулярная масса; p — давление; ΔM — величина убыли массы; m_i — молекулярные массы компонентов. Индексы: w — величины на границе раздела сред, p — данные, связанные с пиролизом связующего, n — начальные величины, $г$ — газ, (1) вверху — характеристики вдуваемого газа со стороны УФК, 1, 2 — характеристики композиционного материала и подложки, e — величины на внешней границе пограничного слоя, * — характерные величины.

При численном интегрировании краевой задачи (1)—(8) с помощью итерационно-интерполяционного метода [12] использовались следующие данные: $\rho_{1n} = 1350$ кг/м³, $\rho_{1*} = 1156$ кг/м³, $\rho_2 = 1800$ кг/м³, $c_{p2} = 837$ Дж/(кг · К), $\lambda_2 = 0,349$ Вт/(м · К), $R = 8,31$ Дж/(моль · К), $E_n = 83000$ Дж/моль, $k_n = 3,15 \cdot 10^4$ с⁻¹, $Q_n = 3,35 \cdot 10^5$ Дж/кг, $\nu = 1$, $\varphi = 0,85$, $L_1 = 6,25 \cdot 10^{-3}$ м, $L_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ м, $A_{\text{эф}} = 0,9$, $p_e = 10^5$ Н/м², $E_1 = 222$ кДж/моль, $k_1 = 2 \cdot 10^8$ м/с, $E_2 = 242$ кДж/моль, $k_2 = 1,5 \cdot 10^7$ м/с. Кинетические характеристики гетерогенных реакций брались из [11, 13], термической деструкции — из [1, 6], теплофизические данные для УФК — из [6], энтальпия углеродного материала рассчитывалась по формуле из [14]; при определении $c_{jw}^{(1)}$ состав вдуваемых газов отождествляется с вдувом компонентов из [2].

Результаты численного решения, их обсуждение, сравнение с экспериментальными данными

На рис. 2, а изображены результаты расчета температур и убыли массы при обтекании УФК потоком азота для условий проведения эксперимента ($h_e = 1,25 \cdot 10^6$ Дж/кг; $(\alpha/c_p)_0 = 0,1$ кг/(м² · с)).

Сравнение экспериментальных и теоретических данных показывает их удовлетворительное согласие до момента $t \sim 20$ с. При $t > 20$ с расчетные значения ΔM завышены, поскольку в математической модели не учитывался эффект закупорки пор. В то же время экспериментальные и теоретические данные хорошо согласуются по максимальной величине скорости массового уноса $(\rho v)_w = (\pi r^2)^{-1} d(\Delta M)/dt$ и составляют $-0,016$ кг/м² с при $t \approx 15$ с.

Температурные поля рассчитывали двумя способами: при граничных условиях (5) и при граничных условиях первого рода с использованием экспериментальной зависимости $T_w(t)$ (рис. 2, кривая 1). В этом случае значения расчетных температур на глубине $T_1(y, t)$ (штрихпунктирные кривые) при $t > 25$ с лежат ниже экспериментальных. Превалирующим фактором здесь служит задание теплофизических характеристик λ_1 и c_{p1} , учитывающих темп нагрева и степень разложения связующего. По-видимому, для прококсированных слоев необходимо учитывать зависимость изменения плотности коксового остатка ρ_{1*} от температуры, в то время как при численном решении задачи она считалась константой. Некоторую долю в занижении расчетных значений $T_1(y, t)$ вносит и более высокий по сравнению с экспериментальным унос массы, однако роль конвективного члена в уравнении сохранения энергии при данных скоростях пиролиза невелика.

При обтекании потоком кислорода реализуется режим комбинированного разрушения УФК за счет пиролиза к-фазы и реакций окисления на поверхности материала. Для условий эксперимента, представленных на рис. 2, б, при проведении расчетов полагалось $(\alpha/c_p)_0 = 0,27 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, $h_e = 1,15 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{кг}$, $c_{1e} = 0,98$. Задача решалась до $t \approx 37 \text{ с}$, когда в результате реакций окисления начинал гореть образец.

В целом экспериментальные и расчетные данные удовлетворительно совпадают за исключением последних моментов времени, когда внутренние термодатчики зафиксировали всплеск температур на глубине вследствие внутрипорового реагирования, что не учитывалось в исходной математической модели.

Для оценки влияния вдува продуктов пиролиза на величину $(\rho v)_{2w}$ рассматривался случай, когда в качестве определяющей использовалась первая реакция из (9). Из (6), (10) следует

$$\begin{aligned} -\rho_w D \frac{\partial C_1}{\partial y} \Big|_w + (\rho v)_w C_{1w} &= -\varphi k_1 C_{1w} \rho_w \exp(E_1/RT_{1w}), \\ -\rho_w D \frac{\partial C_2}{\partial y} \Big|_w + (\rho v)_w C_{2w} &= \frac{2m_2}{m_1} \varphi k_1 C_{1w} \rho_w \exp(-E_1/RT_{1w}), \\ -\rho_w D \frac{\partial C_4}{\partial y} \Big|_w + (\rho v)_w C_{4w} &= (\rho v)_{1w} C_{4w}^{(1)}, C_{4w}^{(1)} = 1, \\ (\rho v)_{2w} &= \varphi \left(\frac{2m_2}{m_1} - 1 \right) k_1 C_{1w} \rho_w \exp(-E_1/RT_w). \end{aligned}$$

Из аналогии процессов тепло- и массообмена

$$C_{1w} = \left[C_{1e} (\alpha/c_p) - (\rho v)_{2w} \frac{m_1}{2m_2 - m_1} \right] / (\alpha/c_p + (\rho v)_w).$$

Тогда для определения $(\rho v)_{2w}$ имеем

$$\begin{aligned} \left[\frac{(\rho v)_{2w}}{(\alpha/c_p)_0} \right]^2 (1 - \gamma) + \frac{(\rho v)_{2w}}{(\alpha/c_p)_0} \left[1 + \frac{(\rho v)_{1w}}{(\alpha/c_p)_0} (1 - \gamma) + \right. \\ \left. + \left(1 + \gamma C_{1e} \left(\frac{2m_2}{m_1} - 1 \right) \right) \frac{\varphi k_1 \rho_w}{(\alpha/c_p)_0} \exp(-E_1/RT_{1w}) \right] = \\ = \varphi \left(\frac{2m_2}{m_1} - 1 \right) \left[1 - \frac{\gamma (\rho v)_{1w}}{(\alpha/c_p)_0} \right] \frac{C_{1e} k_1 \rho_w}{(\alpha/c_p)_0} \exp(-E/RT_{1w}). \end{aligned} \quad (11)$$

Представляет интерес сравнение теоретических и экспериментальных данных для диффузионного режима протекания гетерогенных химических реакций, который, как следует из кривой 5, достигается после $t \geq 40 \text{ с}$ (см. рис. 2, б). В этом случае скорость реакции $k_1 \exp(-E_1/RT_w) \rightarrow \infty$ и из (11) вытекает

$$\frac{(\rho v)_{2w}}{(\alpha/c_p)_0} = \left(\frac{2m_2}{m_1} - 1 \right) C_{1e} \left[1 - \gamma \frac{(\rho v)_{1w}}{(\alpha/c_p)_0} \right] \left[1 + \gamma C_{1e} \left(\frac{2m_2}{m_1} - 1 \right) \right]^{-1}. \quad (12)$$

С учетом принятых исходных данных имеем $(\rho v)_{2w} \sim 0,13 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ при ламинарном режиме течения в пограничном слое, для которого

Рис. 3. Изменение концентраций c_w на поверхности, суммарного теплового потока Q_w и различных составляющих скорости массового уноса $(\rho U)_{1w}$, $(\rho U)_{2w}$, $(\rho U)_w$ УФК при обтекании потоком кислорода от времени процесса.

$\gamma = 0,6 (m_e/m_w)^{0,29}$ [3], и $(\rho U)_{2w} \approx 0,17 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ при турбулентном режиме течения и указанном в постановке задачи коэффициенте ослабления γ . Учитывая, что $(\rho U)_{1w}$ слабо изменяется с температурой, суммарная величина $(\rho U)_w \sim 0,145$, либо $\sim 0,185 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Обработка экспериментальной кривой 5 (рис. 2, б) дает $(\rho U)_w \sim 0,15 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Отметим также хорошее согласование расчетных данных $(\rho U)_{2w}$ и результатов аналитического решения (11) для кинетического режима протекания химических реакций.

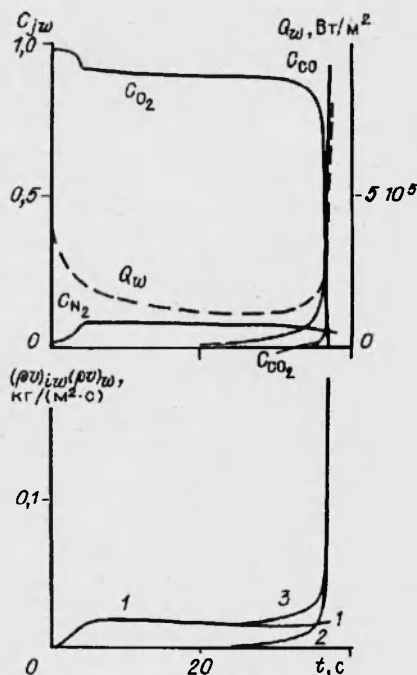
На рис. 3 изображены расчетные зависимости массового уноса УФК за счет пиролиза $(\rho U)_{1w}$, гетерогенных реакций $(\rho U)_{2w}$, а также суммарная скорость потери массы $(\rho U)_w$ от времени (кривые 1, 2, 3 соответственно). Видно, что до $t \approx 30 \text{ с}$ основное влияние на величину $(\rho U)_w$ оказывает процесс термического разложения связующего. По мере роста T_{1w} заметную роль начинают играть реакции окисления на поверхности материала. При этом тепловыделение от экзотермических реакций приводит к увеличению суммарного теплового потока, росту T_{1w} , падению концентрации кислорода и увеличению количества угарного газа на поверхности. В продуктах окисления появляется углекислый газ. Величина $(\rho U)_w$ для $t > 35 \text{ с}$ определяется, в основном, окислительными процессами.

Таким образом, полученные экспериментальные и теоретические данные показывают, что значительную роль при термохимическом разрушении УФК в потоке высокотемпературного газа играют образование мелкодисперсного углерода при пиролизе связующего и реагирование внутри пор, оказывающие большое влияние на тепловое состояние и характеристики уноса ТЗП. Сопоставление с результатами решения краевой задачи позволило оценить пределы применимости математической модели и выявить соотношение различных составляющих уноса в процессе нестационарного термохимического разрушения, что позволяет прогнозировать влияние уноса на аэродинамические характеристики в условиях переменных параметров торможения, отвечающих движению по траектории.

Данная работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-013-17286).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шнайдер, Долтон, Рид. Механическая эрозия обугливающегося материала при наземных испытаниях и в условиях спуска в атмосферу // РТК. — 1968. — Т. 6, № 1. — С. 76—87.
2. Эприл, Пайк, Валле. Моделирование течения реагирующего газа в слое кокса теплозащитного покрытия // РТК. — 1971. — Т. 9, № 6. — С. 148—156.
3. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. — М.: Энергия, 1976. — 392 с.
4. Зинченко В.И., Якимов А.С. Режимы термохимического разрушения углефенольного композиционного материала под действием теплового потока // ФГВ. — 1988. — 24, № 2. — С. 141—149.
5. Линкольн К.Э. Экспериментальное определение состава паров, образующихся при абляции фенольного углетекстолита под действием лазерного облучения // Аэрокосмическая техника. — 1984. — Т. 2, № 4. — С. 118—129.



6. Несмелов В.В. Влияние темпа нагрева на характеристики теплопереноса при термической деструкции фенольного углепластика // ФГВ. — 1993. — 29, № 6. — С. 53—58.
7. Лыков А.В. Теория теплопроводности. — М.: Высшая школа, 1967. — 600 с.
8. Несмелов В.В., Исаков Г.Н., Задорина Е.Н., Вишневский Г.Е. Новые данные о закономерностях термодеструкции полимеров при конвективном теплообмене // Докл. АН СССР. — 1987. — Т. 292, № 5. — С. 1123—1126.
9. Исаков Г.Н., Касьянов Г.С., Несмелов В.В. К вопросу о механизмах разрушения стеклопластиков в потоке высокоскоростного газа // Сб. Механика сплошных сред. Механика жидкости и газа / Тез. докл.: Уральск. зон. конф. — 1980. — С. 91—92.
10. Несмелов В.В. Влияние предварительной тепловой обработки на воспламенительную способность коксующихся полимерных материалов // ИФЖ. — 1987. — Т. 53, № 6. — С. 1030—1031; Деп. в ВИНТИ 05.06.87, рег. № 4047—В87.
11. Гришин А.М., Фомин В.М. Сопряженные и нестационарные задачи механики реагирующих сред. — Новосибирск: Наука, 1984. — 318 с.
12. Гришин А.М., Берцун В.Н., Зинченко В.И. Итерационно-интерполяционный метод и его приложения. — Томск: Изд-во ТГУ, 1981. — 160 с.
13. Хантер Л.В., Пирини Л.Л., Конн Д.В., Бренза П.Т. Метод расчета абляции графитового покрытия возвращаемого аппарата при сверхзвуковых и дозвуковых скоростях его полета // Аэрокосмическая техника. — 1987. — № 8. — С. 31—37.
14. Бучнев Л.М., Смыслов А.И. и др. Экспериментальное исследование энтальпии квазикристалла графита и стеклоуглерода в интервале температур 300—3800 К // ТВТ. — 1987. — Т. 25, № 6. — С. 1120—1125.

г. Томск
НИИПММ

Поступила в редакцию
21/XII 1993,
после доработки — 5/IV 1994

УДК 536.423.531.3:542.921

О.Ф. Шленский

ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕННОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ НА СКОРОСТЬ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Гомогенное зародышеобразование рассматривается как одна из основных причин, вызывающих увеличение скорости процессов терморазложения конденсированных систем при нагревании. Обсуждаются вопросы практического использования температур достижимых перегревов. Приведены новые экспериментальные данные по температурам достижимых перегревов ВВ.

В основу многих математических моделей физики горения и взрыва конденсированных систем положены закономерности, заимствованные без каких-либо модификаций из теории горения газовых смесей. К таким зависимостям относится уравнение Аррениуса вида $k = k_0 \exp(-E/RT)$, получившее строгое обоснование в теории активированного комплекса для гомогенных сред [1].

В отличие от газовых смесей реакционная способность конденсированных систем зависит не только от скорости собственно химической реакции $k_x(T)$, к которой относится уравнение Аррениуса, но и частот гетерогенного $k_r(T)$ и гомогенного $k_{гом}(T)$ зародышеобразования [2]. Таким образом, скорость брутто-процесса терморазложения есть сложная функция: $k = f(k_x, k_r, k_{гом})$, поэтому зависимость $k(T)$ оказывается более сложной, чем простое уравнение Аррениуса. В частности функция $k(T)$ этих систем ограничена. Естественно, сверху температурная область существования функции $k(T)$, как и сама система, ограничивается линией спинодали. При постоянном давлении ($p = \text{const}$) температура на линии спинодали $T_{сп}$ может быть вычислена из уравнения состояния данного вещества на осно-

© О.Ф. Шленский, 1995.