

## МЕХАНИЗМ И МАКРОКИНЕТИКА ПРОЦЕССА САЖЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ УГЛЕ- И СТЕКЛОПЛАСТИКОВ В УСЛОВИЯХ ОДНОСТОРОННЕГО РАДИАЦИОННО-КОНВЕКТИВНОГО НАГРЕВА

Г. Н. Исаков

НИИ прикладной математики и механики при Томском государственном университете, 634050 Томск  
isak@niipmm.tsu.tomsk.su

Изложены методы экспериментального исследования процесса сажеобразования при термодеструкции угле- и стеклопластиков в потоках высокотемпературного газа и пламени. Проанализирован механизм процесса, определены его макрокинетические параметры. Сформулирована и численно решена задача о нестационарном прогреве полубесконечного тела из полупрозрачного стеклопластика с учетом сажеобразования в условиях радиационно-конвективного теплообмена. В безразмерных переменных приведено сравнение результатов численных расчетов с экспериментом.

Угле- и стеклопластики широко используются в качестве конструкционных материалов для изготовления несущих конструкций, стенок энергетических установок и машин, а также в качестве теплозащитных покрытий [1, 2]. Проблема взаимодействия теплозащитных покрытий с потоком высокотемпературного газа или пламени сопряжена с анализом внутренних физико-химических процессов [2, 3], влияющих как на тепло- и массоперенос в самом покрытии, так и на характеристики внешнего обтекания [1]. При этом наименее изученным является процесс отложения пироуглерода и сажи на стенках пор в прококсованном слое и на поверхности стекло- или углепластика. Важность этого процесса при решении вопросов пожаробезопасности стеклопластиковых конструкций отмечена в работах [4, 5]. Упоминание о его существовании можно найти также в [1], однако описание механизма процесса и исследование его характеристик там не приведены.

Известно [6, 7], что при изотермическом пиролизе смесей углеводородов хлорпроизводные компоненты способствуют образованию радикалов, инициирующих процесс разложения молекул. Замечено также [6], что при этом существенно снижаются температуры образования дисперсного углерода. Эти факты необходимо учитывать при анализе и выборе кинетических закономерностей образования сажи

и пироуглерода в условиях термодеструкции угле- и стеклопластиков с эпоксифенольными и эпоксихлордиановыми связующими [8], имеющих в своем составе хлорпроизводные компоненты.

В данной работе исследуется процесс образования сажи и пироуглерода в неизотермических условиях термодеструкции угле- и стеклопластиков при одностороннем нагреве в потоках высокотемпературного газа (азота) и пламени.

### МЕХАНИЗМ И МАКРОКИНЕТИКА ПРОЦЕССА САЖЕОБРАЗОВАНИЯ В СТЕКЛОПЛАСТИКАХ

Стеклопластики имеют гетерогенную структуру из стеклоткани и полимерной матрицы [8], причем последняя при тепловых потоках  $10^4 \div 10^6$  Вт/м<sup>2</sup> способна разрушаться с образованием газообразных продуктов термодеструкции. Если температура поверхности не превышает температуру плавления стеклоткани, то образуется пористый слой, в котором при фильтрации способны отлагаться продукты сажеобразования (пиролитический углерод и сажа) [4]. Результаты предварительного эксперимента [4] показали значительное влияние этого процесса на пористость  $P_s$  и газопроницаемость  $K_g$ . Для выявления особенностей механизма терморазрушения стеклопластиков в таких условиях тепло- и массообмена было проведено комплексное ис-

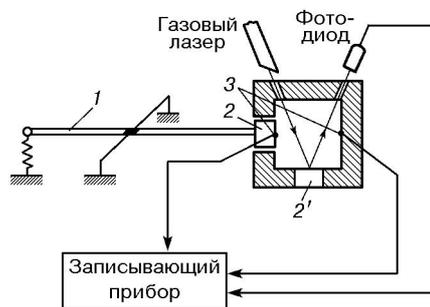


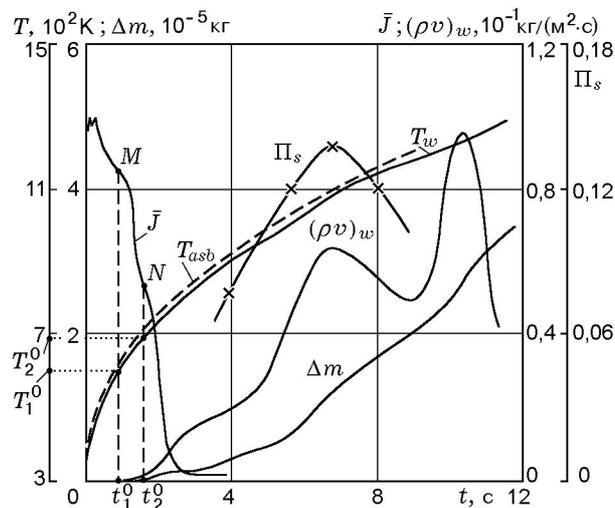
Рис. 1. Схема проведения опыта:

1 — ось коромысла, 2 — исследуемый образец, 2' — идентичный образец, 3 — термопары

следование с синхронной записью температуры поверхности  $T_w$ , интенсивности отраженного излучения  $\bar{J} = J/J_{\max}$  [5] и убыли массы  $\Delta m$  в зависимости от времени  $t$ .

Известно [1, 5], что применение стандартных термогравиметрических приборов для изучения закономерностей термодеструкции полимеров в условиях обдува потоком высокотемпературного и высокоскоростного газа невозможно. Для этой цели было использовано автоматическое весоизмерительное устройство [5, 9] с оптическим датчиком микроперемещений [9]. На рис. 1 показана схема проведения опыта. Исследуемый образец в виде цилиндра (таблетки) с термопарой на поверхности (см. снаряжение образцов в [5]) устанавливается в профилированное отверстие в стенке канала с квадратным сечением, по которому движется высокотемпературный поток газа (например, азот или продукты сгорания от горелочного устройства [4, 5, 9] с температурой газа  $1000 \div 2500$  К и скоростью  $5 \div 30$  м/с). Ось коромысла весоизмерительного устройства направлена по нормали к вектору скорости набегающего потока. При этом эффекты газодинамического взаимодействия исследуемого образца с потоком газа гасятся реакцией опор, на которых установлено коромысло. В зависимости от времени изменяются температура поверхности и убыль массы исследуемого образца, интенсивность отраженного лазерного луча от поверхности идентичного образца, температура стенки канала, выполненного из инертного материала — асбодцемента ( $T_{asb}$ ).

В качестве примера на рис. 2 показана осциллограмма записи перечисленных характеристик при термодеструкции стеклопластика на основе полимерного эпоксифенольного связующего и стеклоткани ТСУ 8/3-ВМ78 [8],

Рис. 2. Осциллограммы записи  $T_{asb}$ ,  $T_w$ ,  $\Delta m$ ,  $\bar{J}$  и рассчитанные зависимости  $(\rho v)_w(t)$  и  $\Pi_s(t)$  для стеклопластика КПП-1

условно обозначенного КПП-1.

Анализ экспериментальных данных показывает, что существует определенный период индукции реакции терморазложения, соответствующий точке перегиба  $M$  на кривой интенсивности  $\bar{J}(t)$  [5] и температуре начала разложения  $T_1^0$  на кривой  $T_w(t)$ . Максимальная относительная погрешность измерения температуры в диапазоне  $T_w \leq T_1^0$  составляет  $\approx 1 \div 3$  % [5, 10], а при  $T_w > T_1^0$  она не превышает  $\approx 5 \div 8$  % [5] с доверительной вероятностью  $P = 0,95$ . Погрешность может быть существенно уменьшена за счет проведения заданного количества параллельных экспериментов [10]. При  $t > t_1^0$  начинается выделение газообразных продуктов термодеструкции, а при  $t \approx 3,9; 5,6; 8; 9,7$  и  $11$  с на кривой  $\Delta m(t)$  наблюдаются точки перегиба. Такое поведение кривой  $\Delta m(t)$  и соответствующей ей кривой скорости массового уноса  $(\rho v)_w(t)$  обусловлено изменением скорости выделения продуктов термодеструкции и связано с образованием новой фазы (продуктов сажеобразования) на стенках пор разлагающегося стеклопластика. Максимальная относительная погрешность определения зависимости  $\Delta m(t)$  и соответствующей ей скорости  $(\rho v)_w(t)$  не превышает 6 и 8 % [10] при доверительной вероятности  $P = 0,95$ . Начальная стадия этого процесса (точка  $N$ ), соответствующая  $T_w = T_2^0$ , определяется методом лазерного зондирования [5, 9, 10] и зависит от скорости нагрева  $dT_w/dt$  [5, 10]. Умень-

шение скорости выделения газообразных продуктов термодеструкции при  $6,8 < t < 9$  связано с образованием на поверхности стеклонаполнителя сажистых продуктов и закупоркой пористого пространства [4, 9]. С другой стороны, при дальнейшем нагревании закупорка пор приводит к уменьшению величины  $(\rho v)_w$  за счет уменьшения размеров пор в поверхностном слое, а так же к росту давления в них. Последний фактор тормозит процесс сажеобразования, что влечет за собой увеличение  $(\rho v)_w$ . Вероятно, конкуренция этих двух процессов [9] и приводит к колебательному характеру кривой  $(\rho v)_w(t)$ , причем частота и количество колебаний зависят от структурного состояния и механической прочности прококсованных слоев стеклопластиковых материалов.

Единой теории и общепринятых представлений о процессе возникновения и формирования углеродных пленок и сажевых частиц в настоящее время нет, однако все исследователи сходятся на предположении, что основными этапами являются образование зародышей и их рост [7, 11]. Причем зародышевой частицей могут быть радикалы  $\text{CH}_2^\bullet$  [11],  $\text{CH}_3^\bullet$  или  $\text{CCl}_3^\bullet$  [6], которые вступают в химическую реакцию с исходной углеводородной молекулой и образуют новый радикал, более насыщенный углеродом. Эти реакции являются свободно-радикальными и идут с невысокими энергиями активации, т. е. практически при каждом соударении. Затем укрупненный радикал превращается в зародыш, из которого образуется новая фаза. Этот процесс существенно ускоряется при наличии активированной поверхности, а также при введении добавок этана, бензола, гомологов ацетиленов и т. д., включая незначительные количества кислорода [12, 13]. В первом случае из каждой дегидрирующей молекулы этана в процессе крекинга образуются две молекулы метана, а во втором случае кислород связывает выделяющийся при распаде ацетиленов водород и устраняет тормозящее влияние последнего.

Известно [11], что с повышением температуры свободная энергия образования ацетиленов уменьшается, что приводит к его термодинамической устойчивости. Однако реакция термического разложения вплоть до температуры 3000 К сдвинута в сторону углерода и водорода, и лишь при более высоких температурах в равновесной смеси обнаруживается ацетилен. Именно это позволяет считать, что при низ-

ких температурах образование сажи из углеводородов идет через ацетилен. Его выход существенно зависит от условий проведения реакций. Так, в условиях низкотемпературного пламени при неполном сгорании метана образование ацетиленов термодинамически возможно уже при температурах выше 1473 К. С повышением температуры и уменьшением времени реакции выход ацетиленов увеличивается, о чем свидетельствуют данные, приведенные в обзоре [12].

Значительное влияние на пиролиз метана и других углеводородов оказывает поверхность, на которой протекает процесс и которая способствует (катализирует) выходу пиролитического углерода. Кроме того, существенно снижается уровень температур, при которых в пористом слое, например, катализаторов [11] начинают протекать перечисленные реакции.

Углерод, образующийся на развитых каталитически активных поверхностях [12, 13], имеет структуру, близкую к графитоподобной, но без точной ориентации структурных единиц. И только при температурах более 2273 К образовавшийся на поверхности пиролитический углерод имеет графитизированную структуру [11, 12]. Кинетика роста пленки пиролитического углерода при отсутствии торможения водородом описывается уравнением первого порядка [7, 13] и протекает без предварительного образования углерода в объеме, т. е. процесс полностью гетерогенный. Наиболее сильно это проявляется на развитых поверхностях, где скорость гетерогенной реакции пропорциональна удельной поверхности [11–13]. Влияние удельной поверхности на механизм пиролиза метана подробно исследовано в работе [13], где показано, что при  $S/V \geq 10^6 \div 10^7 \text{ м}^{-1}$  ( $S$  — поверхность,  $V$  — объем микропоры) механизм превращения метана в пироуглерод полностью гетерогенный. В [13] приведены формулы для расчета отложения пироуглерода из метана, а также изучено влияние водорода на скорость этого процесса.

Для определения механизма сажеобразования в конкретных стеклопластиках необходимо исследовать общую пористость  $\Pi_s$  (см. рис. 2) и ее распределение по эффективным радиусам  $\bar{R}_s$  с помощью известных методик, например ртутной порометрии [4]. Такая зависимость  $\Pi_s = f(\bar{R}_s)$  для стеклопластика КПМ-1 при различных значениях времени нагрева  $t_h$  в пламени пропанокислородной горел-

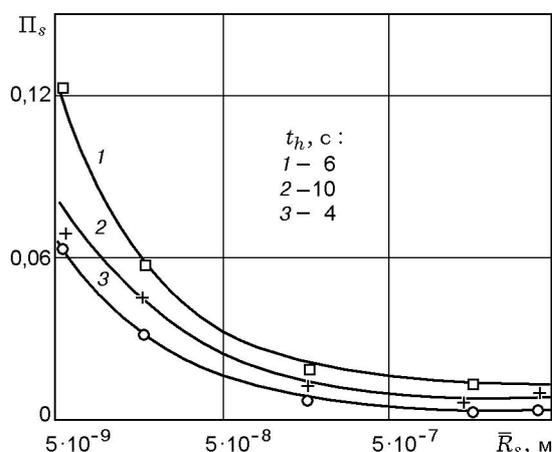


Рис. 3. Распределения объемной пористости  $\Pi_s$  по эффективным радиусам  $\bar{R}_s$  для пластины из стеклопластика КПМ-1 при  $x = 5 \cdot 10^{-2}$  м

ки [4, 5] приведена на рис. 3. Видно, что основную долю пористого пространства в прококсованном слое составляет микропористость в случае, когда  $\bar{R}_s \leq 10^{-7}$  м. Это позволяет считать механизм сажеобразования гетерогенным, и он может быть описан кинетическим уравнением из [10]. Учитывая результаты работ [11–13] и предполагая, что скорости фильтрующихся через прококсованный слой продуктов деструкции полимерного связующего малы [9, 10], запишем

$$\rho_s \frac{\partial(\varphi_{s,2}\eta_{s,2})}{\partial t} = \frac{2}{\bar{R}_s} \varphi_{s,2} \rho g k_{0,2} (1 - \eta_{s,2})^{\nu_2} \times \exp\left(-\frac{E_2}{RT_s}\right), \quad (1)$$

где  $\rho$ ,  $\varphi$ ,  $\eta$  — плотность, объемная доля и степень превращения компонентов;  $E$ ,  $k_0$ ,  $\nu$  — энергия активации, предэкспонент и порядок реакции сажеобразования;  $\bar{R}_s$  — среднестатистический радиус пор;  $T$ ,  $t$  — температура и время;  $R$  — универсальная газовая постоянная; индексы:  $s$  — твердая фаза, 2 — сажеобразование,  $g$  — газ.

Расчет кинетических параметров сажеобразования для стеклопластика КПМ-1 по данным предварительного эксперимента и данным рис. 2, 3 дает следующие эффективные значения  $E_2$  и  $k_{0,2}$  в диапазоне температур до 1370 К с доверительной вероятностью  $P = 0,95$ :  $E_2 = (260 \pm 50)$  КДж/моль,  $k_{0,2} = 3 \cdot 10^{13 \pm 2,5}$  м/с при  $\nu_2 \approx 1,0$ . Оценка теплового эффекта реакции сажеобразования проведена согласно [12, 14] и

составляет  $2,8 \cdot 10^6$  Дж/кг, что не противоречит данным [12].

Следует отметить, что значительную роль в образовании пиролитического углерода и сажи играет материал поверхности. Например, каталитическими свойствами при пиролизе метана обладают уголь, известь, активный оксид алюминия, а также металлы: железо, никель и др. В [11] утверждается, что каталитическое влияние стенки оказывает на скорость образования пироуглерода, а не на скорость образования промежуточных продуктов  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$ . Этот факт следует учитывать при объяснении процессов терморазложения полимерных связующих в стеклопластике с различными стеклонеполнителями, а также в углепластике.

#### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОГРЕВА С УЧЕТОМ ПРОЦЕССА САЖЕОБРАЗОВАНИЯ

Анализ литературных данных показывает [1, 4, 5, 11], что при температурах до 2000 К реакциями между кремнийсодержащими компонентами можно пренебречь. Отсутствует также движение границы за счет плавления  $SiO_2$ , а движение границы за счет реакции сажеобразования (1) мало. Тогда для разрушающихся в этих условиях образцов стеклопластика различной формы ( $n = 0, 1, 2$ ) система уравнений тепло- и массопереноса, которая учитывает перенос тепла излучением по закону Бугера [1, 5] и процесс сажеобразования в виде (1), в безразмерном виде запишется так:

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^n} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^n \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} \right) - \frac{\Pi_s \Pi_v^{(g)}}{Da_v^{(g)}} \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} + c_{\sigma} \bar{q}_{r,s} \exp(-c_{\sigma} \xi) - \varphi_1 \Delta_1 (1 - \eta_1)^{\nu_1} \exp \frac{\theta_s}{1 + \beta \theta_s} + \varphi_{s,2} \frac{\Delta_{s,2} (1 - \eta_{s,2})}{1 + \beta \theta_s} \exp \frac{b_2 \theta_s}{1 + \beta \theta_s}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\varphi_1 \eta_1)}{\partial \tau} = \varphi_1 \Delta_1 (1 - \eta_1)^{\nu_1} \gamma_1 \exp \frac{\theta_s}{1 + \beta \theta_s} - \frac{\Pi_s}{Da_v^{(g)}} \frac{\partial(\varphi_1 \eta_1)}{\partial \xi}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\varphi_{s,2} \eta_{s,2})}{\partial \tau} = \varphi_{s,2} \frac{\gamma_{s,2} \Delta_{s,2} (1 - \eta_{s,2})^{\nu_2}}{1 + \beta \theta_s} \times \exp \frac{b_2 \theta_s}{1 + \beta \theta_s}. \quad (4)$$

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} \tau = 0, \quad \theta_s = \theta_s^0, \quad \eta_1 = \eta_{s,2} = 0, \quad \eta_{w,2} = 0; \\ \xi = \infty, \quad \theta_s = \theta_s^0, \quad \eta_1 = \eta_{s,1} = 0, \quad \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} = 0; \quad (5) \\ \xi = 0, \quad -\frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} = \text{Nu}_x \left(1 - \frac{\Delta \alpha_x}{\alpha_x}\right) (\theta_e - \theta_w) + \\ + \frac{1}{\gamma_{w,2}} \frac{\partial(\varphi_{w,2} \eta_{w,2})}{\partial \tau}, \quad (6) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varphi_{w,2} \eta_{w,2})}{\partial \tau} = \gamma_{w,2} \varphi_{w,2} \frac{\Delta_{w,2}(1 - \eta_{w,2})}{1 + \beta \theta_w} \times \\ \times \exp \frac{b_2 \theta_w}{1 + \beta \theta_w}. \quad (7) \end{aligned}$$

В выражениях (2)–(7) приняты следующие обозначения безразмерных переменных и параметров:  $\tau$ ,  $\xi$ ,  $\theta$  — время, поперечная координата и температура;  $P_v^{(g)}$  — параметр, характеризующий отношение объемных теплоемкостей;  $b_2$  — отношение энергий активаций для реакций сажеобразования и термодеструкции;  $\text{Da}_v^{(g)}$  — число Дамкеллера [1, 5], характеризующее отношение характерных времен процесса фильтрации (механическое время) и реакции термодеструкции (химическое время);  $\bar{q}_r$  — радиационный тепловой поток [1, 5];  $c_\sigma$  — коэффициент ослабления в законе Бугера [1, 5, 10];  $\varphi$ ,  $\eta$  — объемная доля и степень превращения компонентов;  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\Delta$  — параметры;  $\text{Nu}_x$ ,  $\Delta \alpha_x / \alpha_x = f(W_1)$ ,  $W_1$  — коэффициент теплоотдачи вдоль продольной координаты  $x$ , поправка на вдув и параметр вдува [5, 10]; индексы:  $s$  — твердое тело,  $1$  — полимерное связующее,  $2$  — сажа,  $w$  — поверхность,  $e$  — внешний поток газа,  $0$  — начальное,  $r$  — радиационное,  $g$  — газ.

При обезразмеривании переменных и параметров в (2)–(7) в качестве нормируемой функции взято тепловыделение реакции термодеструкции полимерного связующего. В соответствии с результатами предварительного эксперимента (см. [4, 9, 10]) сажеобразование происходит как на видимой поверхности образца, так и на поверхности пор в его глубине. Поэтому суммарная объемная доля продуктов сажеобразования  $\varphi_2 = \varphi_{w,2} + \varphi_{s,2}$  зависит от условий эксперимента и не может быть постоянной (см., например, введенное в [1] понятие

коксовых чисел для различных типов полимерных связующих).

Уменьшение интенсивности конвективно-го теплообмена за счет вдува продуктов термодеструкции в пограничный слой учитывается введением поправки  $\Delta \alpha_x / \alpha_x$  в граничное условие (6):

$$\frac{\Delta \alpha_x}{\alpha_x} = W_1 (1 - \eta_{w,1}) \exp \left( -\frac{E_1}{RT_w} \right). \quad (8)$$

Параметр  $W_1$  характеризует свойства газа в пограничном слое и вдуваемых в него продуктов термодеструкции, а также геометрические размеры и форму реагирующего твердого тела. В связи с этим конкретный вид для  $W_1$  будет зависеть от выбора формул для коэффициента теплоотдачи  $\alpha_x$  (см., например, [10]).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Поскольку режимы термодеструкции и сажеобразования характеризуются максимумами физико-химических превращений в зонах с повышенной температурой [1, 4, 5], анализ этих режимов проведем по временным зависимостям температуры поверхности  $\theta_w(\tau)$  и степени превращения  $\eta_{w,i}(\tau)$  с учетом квазистационарности процессов в газовой фазе [4, 5]. Используя интегральные преобразования, так же как и в [5, 10], сведем систему дифференциальных уравнений в частных производных (1)–(7) к системе интегральных уравнений типа Вольтерра. Методика решения интегральных уравнений хорошо известна и описана в [5, 10]. Там же приведены результаты тестирования численных расчетов с выбором оптимального шага по времени  $\Delta \tau$  для реагирующих гетерогенных систем различного назначения, а отличие от аналитического решения на участке инертного нагрева  $T_w \leq T_1^0$  не превышает 1% [10].

При апробации предложенной модели терморазрушения КПП на примере стеклопластиков с учетом процесса сажеобразования была проведена серия расчетов для сравнения с экспериментальными результатами, приведенными на рис. 2. Для общности анализа результаты расчетов представлены в безразмерном виде при следующих исходных данных:

$$\theta_s^0 = -9,756; \quad \theta_e = 20,0; \quad \beta = 0,0723;$$

$$\bar{q}_{r,w} = 0,119; \quad \text{Nu}_x = 0,00708;$$

$$\theta_r = 20,0; \quad \varphi_1 = 0,438; \quad W_1 = 2,5;$$

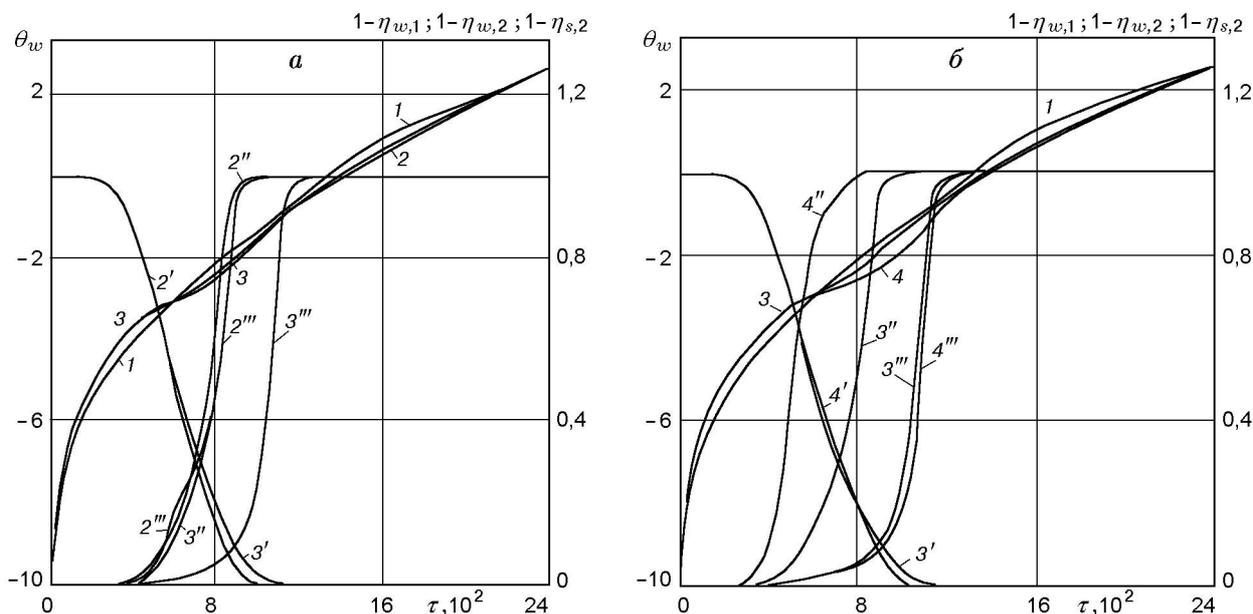


Рис. 4. Зависимости от времени температуры поверхности ( $\theta_w$ , кривые 1–4) и степеней превращений в результате реакции термодеструкции ( $1 - \eta_{w,1}$ , кривые 2'–4'), реакции сажеобразования на поверхности ( $1 - \eta_{w,2}$ , кривые 2''–4'') и в твердом теле ( $1 - \eta_{s,2}$ , кривые 2'''–4'''):

1 — эксперимент, 2–4 — расчет; а: 2 —  $\Delta_{w,2} = 235,6$  и  $\Delta_{s,2} = 16,4$ ; 3 —  $\Delta_{w,2} = 235,6$  и  $\Delta_{s,2} = 16,4$ ; б: 3 —  $\Delta_{w,2} = 235,6$  и  $\Delta_{s,2} = 16,4$ ; 4 —  $\Delta_{w,2} = 2356$  и  $\Delta_{s,2} = 16,4$

$$\gamma_1 = 0,3878; \nu_1 = \nu_2 = 1; \varphi_{w,2} = 0,066;$$

$$b_2 = 2,2609; \gamma_{w,2} = 0,41; \Delta_{w,2} = 235,6 \div 2356;$$

$$\varphi_{s,2} = 0,022; \gamma_{s,2} = 1,23;$$

$$c_\sigma \rightarrow \infty; \Delta_{s,2} = 16,4 \div 164; \Delta_1 = 1; n = 0.$$

Из рис. 4,а следует, что увеличение тепловыделения реакции сажеобразования ( $\Delta_{s,2}$ ) в  $\approx 10$  раз приводит к росту температуры поверхности  $\theta_w$  на  $8 \div 10$  % (см. кривые 2 и 3 при  $\tau \approx 1000$ ). При этом процесс сажеобразования в твердом теле интенсифицируется и зависимость  $\eta_{s,2}(\tau)$  смещается влево (кривая 2''). Установлено также, что после завершения всех реакций температура поверхности близка к температуре инертного прогрева при заданных условиях теплообмена (кривые 2–4 при  $\tau > 1200$ ). Такое поведение температуры  $\theta_w$  объясняется взаимосвязанными процессами термодеструкции и сажеобразования, идущими с поглощением и выделением тепла соответственно, а также изменением отношения  $\Delta\alpha_x/\alpha_x$  за счет вдува продуктов термодеструкции в пограничный слой согласно формуле (8).

Изменение параметра  $\Delta_{w,2}$ , характеризующего процесс сажеобразования на поверхности  $\xi = 0$ , влияет (в пределах 25 % при  $\tau = 1000$ ) на ход зависимостей  $\theta_w(\tau)$  (кривые 3 и 4 на рис. 4,б). При этом процесс сажеобразования на поверхности ( $\eta_{w,2}$ ) протекает быстрее (кривая 4''). Расхождение расчетных (кривые 3, 4) и экспериментальной (1) температур  $\theta_w$  при  $\tau > 1300$  может быть объяснено наличием сплошной пленки сажеподобных продуктов на поверхности  $\xi = 0$ .

Следует отметить важность предложенной методики расчета процессов сажеобразования при решении ряда практических задач. Так, например, при оценке пожароопасности использования стеклопластиковых конструкций в условиях теплового воздействия [1, 4, 5] необходимо учитывать, что продукты сажеобразования на поверхности  $\xi = 0$  в виде сплошной пленки существенно влияют на механизм воспламенения разогретого стеклопластика в потоке холодного окислителя [4], поскольку в начальные моменты времени пленка препятствует проникновению кислорода в пористую структуру реагирующего композиционного материала.

Модель (1)–(7) может быть также ис-

пользована в технологии получения углерод-углеродных композиционных материалов [15], применяемых при изготовлении сопловых блоков ракетных двигателей на твердом топливе [16]. С помощью этой модели рассчитываются оптимальные режимы и делается прогноз о степени уплотнения продуктами сажеобразования углеродных тканей при их продувке ацетиленом, метаном или природными газами [15].

### ВЫВОДЫ

1. Приведена методика комплексного исследования характеристик тепло- и массообмена, позволяющая в неизотермических условиях нагрева изучать процесс сажеобразования в КПМ при термодеструкции образцов различной формы в потоках высокотемпературного газа и пламени.

2. Проанализирован механизм образования сажи и пироуглеводорода в деструктирующем КПМ, и показано, что он носит гетерогенный характер и идет через образование зародышей на поверхности пор. Записано кинетическое уравнение этого процесса, и в качестве примера в диапазоне температур до 1370 К определены эффективные макрокинетические параметры одного из стеклопластиков.

3. Предложена одномерная математическая модель терморазрушения КПМ при одностороннем нагреве в потоке высокотемпературного газа.

4. Проведены параметрические расчеты, и показана роль внутриворончатого и поверхностного сажеобразования на характеристики тепло- и массообмена, в частности на температуру  $\theta_w$  и степени превращений  $\eta_{w,i}$  компонентов. Получено удовлетворительное согласование с экспериментом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Панкратов Б. М., Полежаев Ю. В., Рудько А. К. Взаимодействие материалов с газовыми потоками. М.: Машиностроение, 1976.
2. Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В., Шашков А. Г. Терморазрушение материалов. М.: Энергоатомиздат, 1996.
3. Исаков Г. Н., Бураков В. А., Кузнецов Г. В. Проблемы теплообмена в тепло- и огнезащитных покрытиях при воздействии одно- и двухфазных высокотемпературных сред // *Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики*. Тр. Всерос. науч. конф., посвященной 30-летию НИИ ПММ. Томск: Изд-во ТГУ, 1998. С. 8–11.
4. Исаков Г. Н., Мамонтов Г. Я. Нестационарный теплообмен и воспламенение стеклопластиков при переменных тепловых нагрузках // *Молодые ученые и специалисты — народному хозяйству: Материалы регион. науч.-практ. конф. Подсекция «Механика — математика»*. Томск: Изд-во ТГУ, 1977. С. 203–205.
5. Исаков Г. Н. Теплоперенос и воспламенение в гетерогенных системах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999.
6. Некрашевич Ю. Б., Смирнов Е. П. и др. Низкотемпературный синтез дисперсного углерода // *Журн. прикл. химии*. 1978. Т. 5, № 2. С. 461.
7. Шурупов С. В., Теснер П. А. Образование сажи при изотермическом пиролизе четыреххлористого углерода и его смеси с метаном // *Физика горения и взрыва*. 1999. Т. 35, № 4. С. 41–47.
8. Конструкционные стеклопластики / В. И. Альперин, Н. В. Корольков и др. М.: Химия, 1979.
9. Несмелов В. В., Исаков Г. Н. и др. Новые данные о закономерностях термодеструкции полимеров при конвективном теплообмене // *Докл. АН СССР*. 1987. Т. 292, № 5. С. 1123–1126.
10. Исаков Г. Н. Моделирование нестационарных процессов теплопереноса и воспламенения в реакционноспособных средах. Томск: Изд-во ТГУ, 1988.
11. Лавров Н. В. Физико-химические основы процесса горения топлива. М.: Наука, 1971.
12. Гликин М. А. Получение при горении углеводородов исходных веществ для органического синтеза // *Процессы горения в химической технологии и металлургии*. Черноголовка, 1975. С. 42–58.
13. Макаров К. И., Печик В. К. Исследование кинетики термического превращения метана // *Кинетика и катализ*. 1975. Т. 16, вып. 6. С. 1484–1490.
14. Гюльмисарян Т. Г. Технология производства технического углерода (сажи). М.: Изд-во МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1979.
15. Костиков В. И. Углерод-углеродные композиционные материалы // *Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева*. 1989. Т. 34, № 5. С. 560–568.
16. Головин Н. Н., Кувыркин Г. Н. Особенности численного моделирования термонапряженного состояния сопловых блоков РДТТ // *Ракетно-космическая техника: Фундаментальные проблемы механики и теплообмена*: Тез. докл. Междунар. конф. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1998. С. 56.

*Поступила в редакцию 2/II 2001 г.,  
в окончательном варианте — 6/VI 2001 г.*