

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ
РАЗЛАГАЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ

Ю. А. Буевич, М. И. Якушин

(Москва)

Ниже рассмотрена простейшая модель процесса уноса массы с нагреваемой поверхности конденсированной фазы при наличии в ней химических реакций. Показано, что разложение молекул исходного вещества и последующее испарение (или сублимация) продуктов разложения существенно изменяют протекание этого процесса и приводят к появлению ряда новых эффектов, не наблюдаемых при термическом разрушении неразлагающихся материалов. Основные выводы теории качественно подтверждаются экспериментальными данными по разрушению некоторых полимеров в струе высокоэнтальпийного газа, описанными в заключительной части работы.

§ 1. Постановка модельной задачи. В общем случае процесс термического разрушения (абляции) материала в газовом потоке описывается системой уравнений гидродинамики, конвективной теплопроводности и диффузии, записанных отдельно для обеих фаз с учетом выделения (или поглощения) тепла и массы всех компонентов, вызванного протекающими в системе реакциями. Указанная задача сильно нелинейна, и ее решение затруднено даже в простейших случаях. Поэтому ниже используются все возможные упрощающие допущения, не изменяющие качественных особенностей рассматриваемого процесса термического разрушения.

Рассмотрим плоскую поверхность межфазового раздела $\xi = \xi_0(t)$, предпологая, что неразложившаяся конденсированная фаза состоит из молекул типа АВ и возможна единственная реакция разложения в этой фазе $AB \rightarrow A + B$. Пусть энергия активации и поглощаемая энергия в расчете на одну молекулу АВ равны соответственно ϵ и e . Обратной реакцией синтеза молекул АВ из молекул А и В пренебрегаем, считая, что константа скорости этой реакции в рассматриваемом интервале температур значительно ниже константы скорости прямой реакции $k'(T)$.

Процессы теплопередачи и отвода паров веществ АВ, А и В в газовой фазе зависят от условий обтекания поверхности потоком, наличия реакций в газовой фазе и т. п. Для целей работы нет необходимости излишне конкретизировать характер указанных процессов, поэтому для определенности будем рассматривать их в рамках теории диффузионного слоя Нернста, пренебрегая для простоты всеми реакциями в газовой фазе, в том числе и реакцией $AB \rightarrow A + B$. А именно, считаем, что для каждого процесса переноса существует слой толщины Δ , примыкающий к поверхности разрушения и такой, что в пределах этого слоя перенос осуществляется по молекулярному механизму, а на его внешней границе происходит практически мгновенная релаксация к внешним условиям. Величины Δ зависят от условий обтекания поверхности высокоэнтальпийным потоком газа, а также от интенсивности процессов испарения на самой поверхности, определяющей величину стефановского потока, и формально могут быть введены через коэффициенты тепло- и массоотдачи [1].

Молекулярные коэффициенты переноса считаем не зависящими от температуры и состава газовой фазы и используем приближение независимой диффузии, пренебрегая термодиффузией и рассматривая концентрации компонентов вместо их парциальных давлений в газовой фазе.

Пренебрегая также слоем Кнудсена — Лэнгмюра и движением поверхности разрушения, приходим в области $\xi < \xi_0(t)$ к задаче

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= a\Delta T, \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i\Delta c_i, \quad T|_{x=\Delta^*} = T_0 \\ c_i|_{x=\Delta_i} &= 0, \quad T|_{x=0} = T_s, \quad c_i|_{x=0} = q_i \\ x &= \xi - \xi_0(t), \quad i = 0, 1, 2 \end{aligned} \quad (1.1)$$

Здесь a и D_i — коэффициенты теплопроводности и диффузии, значения индекса $i = 0, 1, 2$ приписаны веществам АВ, А и В, соответственно, q_i — мгновенные значения концентраций паров этих веществ у разрушающейся поверхности. Для величин q_i запишем уравнения

$$q_i = s_i n_i q_i^0 \quad (1.2)$$

где s_i — площади площадок, занимаемых одной молекулой веществ АВ, А или В, n_i — поверхностные концентрации этих веществ в конденсированной фазе, q_i^0 — концентрация насыщенного пара над поверхностью чистого i -го вещества. В (1.2) допущено для простоты, что вероятность выхода одной молекулы некоторого вещества в газовую фазу пропорциональна доле площади, занимаемой этим веществом на поверхности конденсированной фазы. Это предположение справедливо при малых концентрациях рассматриваемых веществ и соответствует в этом случае законам Генри и Рауля. В общем случае оно представляет, конечно, некоторую идеализацию процесса испарения.

В области $\xi < \xi_0(t)$ (или $x < 0$) также можно записать уравнения переноса, аналогичные уравнениям (1.1), с учетом реакции разложения АВ \rightarrow А + В в конденсированной фазе. Однако, если энергия активации ϵ достаточно велика, то в соответствии с общим методом, используемым в теории горения [1], можно принять, что реакция идет лишь в узкой зоне толщины δ , примыкающей к поверхности раздела фаз. Это предположение подтверждается многочисленными экспериментами по гетерогенному горению разлагающихся порохов, а также данными по абляции ряда полимеров в струе плазмы (см. [2] и § 4 этой работы). В нестационарном процессе термического разрушения величина δ зависит, вообще говоря, от времени, в стационарных же режимах $\delta \approx \text{const}$. Однако в любом случае δ зависит от поверхностной температуры T_s , но эта зависимость значительно слабее зависимости от T_s константы скорости реакции $k'(T)$.

Для стационарных режимов можно записать уравнения баланса массы компонентов в виде

$$-k(T_s)n_0 + D_0 \left. \frac{dc_0}{dx} \right|_{x=0} + \gamma = 0, \quad n_0 = N_0^{2/3} \Big|_{x=0} \quad (\gamma = uN) \quad (1.3)$$

$$k(T_s)n_0 + D_j \left. \frac{dc_j}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad n_j = N_j^{2/3} \Big|_{x=0} \quad (j = 1, 2)$$

Эффективное значение величины $k(T_s)$ определяется из равенства

$$k(T_s)n_0 \approx \int_{-\delta}^0 k'(T) N_0 dx \quad (1.4)$$

В (1.3) и (1.4) N_0 — объемная концентрация молекул АВ, $N_0|_{x=\delta} = N$, u и γ — линейная и молярная скорости уноса массы с поверхности $x = 0$. В случае чисто гетерогенной реакции $k(T_s) = k'(T_s)$.

Калориметрическое уравнение имеет форму

$$Q_0 = \lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = ek(T_s)n_0 - \sum_{i=0}^2 r_i D_i \left. \frac{dc_i}{dx} \right|_{x=0} + Q_r = Q_s \quad (1.5)$$

Здесь λ — коэффициент теплопроводности газовой фазы, r_i — сумма внутренней и внешней теплот испарения в расчете на одну молекулу i -го вещества, $Q_r(T_s)$ — потери тепла на излучение. Величина $Q_0(T_s)$ представляет полный внешний поток тепла к поверхности разрушения а $Q_s(T_s)$ — количество тепла, поглощаемое на единицу площади ее.

На поверхностные концентрации n_i наложено очевидное условие совместности

$$n_0 + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 = N^{2/3}, \quad \mu_1 + \mu_2 = 1, \quad \mu_i = s_i/s_0 \quad (1.6)$$

Определенный интерес представляет также разрушение разлагающегося материала в вакууме. В этом случае вместо (1.3), (1.5) имеем

$$-k(T_s)n_0 - g_0(T_s)n_0 + \gamma = 0, \quad k(T_s)n_0 - g_j(T_s)n_j = 0 \quad (1.7)$$

($j=1, 2$)

$$Q_0 = Q_s = ek(T_s)n_0 + \sum_{i=0}^2 r_i g_i(T_s)n_i + Q_r(T_s)$$

Здесь Q_0 — энергия, поступающая на единицу площади поверхности раздела за счет радиационного нагрева. Величины g_i в (1.7) представляют константы скорости реакций выхода молекул АВ, А и В из конденсированной фазы.

Из уравнений (1.3) и (1.6) или первых уравнений (1.7) и (1.6) имеем простые выражения для молярной скорости разрушения

$$\gamma = - \sum_{i=0}^2 \mu_i D_i \left. \frac{dc_i}{dx} \right|_{x=0} \quad \text{или} \quad \gamma = \sum_{i=0}^2 \mu_i g_i n_i \quad (1.8)$$

§ 2. Исследование стационарных режимов. Рассмотрим стационарные решения сформулированной выше модельной задачи. Из (1.1) получим

$$T = T_0 + (T_s - T_0)(1 - x/\Delta^*), \quad c_i = q_i(1 - x \perp \Delta_i) \quad (2.1)$$

Решая остальные уравнения, получим после вычислений соотношения

$$n_j = \bar{n}_0 f_j, \quad \bar{n}_0 = \frac{N^{2/3}}{1 + \mu_1 f_1 + \mu_2 f_2}, \quad \gamma = g_0 N^{2/3} \frac{1 + f_0}{1 + \mu_1 f_1 + \mu_2 f_2}$$

$$\lambda \frac{T_0 - T_s}{\Delta^*} = r_0 g_0 N^{2/3} \frac{1 + \alpha f_0}{1 + \mu_1 f_1 + \mu_2 f_2} + Q_r(T_s) \quad (2.2)$$

$$\alpha = \frac{e + r_1 + r_2}{r_0}, \quad g_i = \left(\frac{D}{\Delta} \varepsilon \mathcal{T}^n(T_s) \right)_i, \quad f_i = \frac{k(T_s)}{g_i(T_s)}$$

Здесь величины g_i имеют смысл констант скорости процессов отвода паров, а f_i представляют собой отношения скорости реакции разложения к скоростям отвода. Заметим, что решение задачи (1.6), (1.7) также приводит к выражениям (2.2) с величинами g_i из (1.7).

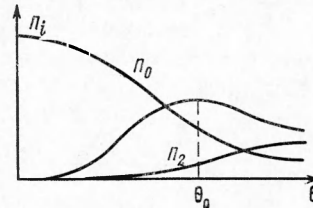
Для определенности примем, что зависимости k и g_i от T_s могут быть приближенно представлены аррениусовскими выражениями

$$k(T) = K \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right), \quad g_i(T) = G_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right), \quad \theta = kT$$

$$f_i(T) = F_i \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{\theta}\right), \quad F_i = \frac{K}{G_i} \quad (2.3)$$

Здесь ε_i — величины, имеющие смысл энергий активации процессов выхода молекул АВ, А и В в газовую фазу, которые можно определить приближенно из эмпирических соотношений Антуана для концентраций насыщенных паров, K и G_i имеют смысл нормальных частотных множителей, k — постоянная Больцмана.

Процесс разложения молекул АВ связан с разрушением сильных внутримолекулярных химических связей, процессы выхода молекул в газовую фазу — с разрушением сравнительно слабых межмолекулярных связей (ван-дер-ваальсовых, водородных мостиков и других). Поэтому можно положить $\varepsilon > \varepsilon_i$ ($i = 0, 1, 2$). Для определенности допустим также, что $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, так что в некотором интервале $0 < \theta \leq \theta_0$ имеем $\mu_2 f_2 \ll \mu_1 f_1$. Видно из (2.2), (2.3), что в этом интервале величина $n_1(\theta)$ монотонно возрастает, $n_2(\theta) \approx 0$, а $n_0(\theta)$ монотонно убывает. В области $\theta > \theta_0$ начинается заметное возрастание $n_2(\theta)$, а поверхностная концентрация плохоиспаримого продукта разложения $n_1(\theta)$ может в зависимости от соотношения между величинами $\mu_j f_j$ как возрастать, так и убывать с ростом θ . На фиг. 1 приведены характерные кривые $n_i(\theta)$ в последнем случае; при $\theta \rightarrow \infty$ все они выходят на плато.



Фиг. 1

Скорость разрушения γ в частных случаях будет равна выражениям

$$\gamma(\theta) \approx \gamma_0(\theta) = g_0 N^{2/3} = N^{2/3} G_0 \exp(-\varepsilon_0/\theta) \quad \text{при } f_i(\theta) \ll 1 \quad (2.4)$$

$$\gamma(\theta) \approx N^{2/3} K \exp(-\varepsilon/\theta) \quad \text{при } f_j(\theta) \ll 1, f_0(\theta) \gg 1$$

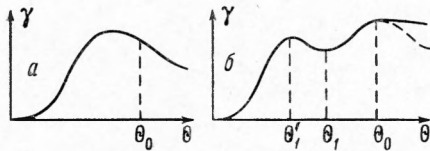
$$f_2(\theta) \ll 1, f_0(\theta) \ll 1, f_1(\theta) \gg 1, \quad \gamma(\theta) \approx N^{2/3} \frac{G_0 G_1}{\mu_1^{1/3}} \exp \frac{\varepsilon - \varepsilon_0 - \varepsilon_1}{\theta} \\ (i = 0, 1, 2; j = 1, 2)$$

В первом случае (при малых температурах) разрушение и унос массы материала определяются кинетикой испарения и отвода паров исходного вещества АВ, во втором — кинетикой реакции разложения. В третьем случае на скорость уноса массы влияют все процессы; в этом случае величина $\gamma(\theta)$ убывает с увеличением θ , если только $\varepsilon > \varepsilon_0 + \varepsilon_1$ (при этом неравенство на $f_i(\theta)$ в (2.4) осуществляется за счет подходящих нормальных частотных множителей в (2.3)). Имеем далее разложение

$$\gamma(\theta + \delta\theta) \approx \gamma(\theta) (1 + \beta\theta^{-2}\delta\theta), \quad \beta = \varepsilon_0 + \varphi_0 - \varphi_1 \\ \varphi_0 = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0) f_0}{1 + f_0}, \quad \varphi_1 = \frac{\mu_1(\varepsilon - \varepsilon_1) f_1 + \mu_2(\varepsilon - \varepsilon_2) f_2}{1 + \mu_1 f_1 + \mu_2 f_2} \quad (2.5)$$

Величина β оказывается меньше нуля, если выполняется неравенство $\varepsilon(\mu_1 f_1 - f_0) > \varepsilon_0(1 + \mu_1 f_1) + \varepsilon_1 \mu_1 f_1(1 + f_0)$, $0 < \theta \leq \theta_0$

Отсюда видно, что появлению аномального участка на кривой $\gamma(\theta)$, где производная от $\gamma(\theta)$ по θ отрицательна, способствуют увеличение $\mu_1 f_1$ и уменьшение f_0 , т. е. затрудненное испарение продукта разложения А по сравнению с испарением вещества АВ.



Фиг. 2

Пусть при $\theta \sim \theta_0$ это неравенство не выполняется, т. е. $\beta > 0$. Если при понижении θ величина f_0 убывает значительно быстрее $\mu_1 f_1$, то изменение знака β возможно в некотором интервале $\theta'_1 \leq \theta \leq \theta_1 < \theta_0$. Таким образом, возможны два типа аномальных участков, изображенные на фиг. 2, а и б. При $\theta > \theta_0$ величина $\mu_2 f_2$ может оказаться сравнимой с $\mu_1 f_1$, и тогда возможно появление еще одного аномального участка (см. пункт на фиг. 2, б).

Аналогично ведет себя и функция $Q_s(\theta)$. При $\alpha = 1$ и $Q_r(\theta) \approx 0$ (что возможно при не слишком больших θ) наблюдается полное подобие зависимостей $\gamma(\theta)$ и $Q_s(\theta)$. С увеличением α аномальные участки функции $Q_s(\theta)$ сокращаются, при $\alpha > 1$ (что возможно, если реакция $AB \rightarrow A + B$ экзотермическая) они могут стать шире аномальных участков $\gamma(\theta)$. Ясно, что при увеличении числа реакций, вовлеченных в процесс, число таких аномальных участков, вообще говоря, возрастает, а их расположение становится более причудливым. Наличие аномальных участков на кривых $\gamma(\theta)$, $Q_s(\theta)$ и других приводит в общем случае к немонотонной зависимости скорости разрушения γ от количества тепла поглощаемого на поверхности разрушающегося материала, и т. п.

В результате, одному и тому же потоку тепла $Q_0(T_s)$ могут отвечать различные стационарные температуры T_s и молярные скорости уноса массы материала. Наоборот, унос массы данной интенсивности может наблюдаться при весьма различных режимах тепла на разрушающейся поверхности. Учет этих обстоятельств представляется весьма существенным при конструировании разнообразных теплозащитных покрытий, особенно в тех случаях, когда интерес представляет максимальное уменьшение полного веса покрытия при сохранении неких стандартных теплозащитных свойств, как это имеет место, например, при теплозащите летательных аппаратов. В принципе существует возможность добиться этой цели путем подбора материала, на поверхности которого образуется плотный слой плохоиспаряемого вещества, частично блокирующий унос массы.

§ 3. Линейная устойчивость стационарных режимов в диффузионной области. Стационарные режимы термического разрушения материала в высокоэнтальпийном потоке определяются точками пересечения кривых $Q_0(T_s)$ и $Q_s(T_s)$ (фиг. 2). Как легко видеть, даже в простейшем случае, рассмотренном в § 2, стационарных режимов может быть несколько, в связи с чем возникает вопрос об их устойчивости.

В общем случае исследование устойчивости связано с необходимостью решения нестационарной задачи о тепло- и массообмене в обеих фазах. Исключение представляет разрушение материала в диффузионной области, когда скорость уноса массы лимитируется скоростью диффузионного отвода паров компонентов от поверхности конденсированной фазы, а на самой этой поверхности устанавливаются квазистационарные значения концентраций n_i , q_i^0 , представляющие некоторые функции от поверхностной температуры T_s , известные из решения соответствующей стационарной задачи [1].

Линеаризованные уравнения для малых возмущений, отмечаемых ниже звездочкой, соответствующие уравнениям (1.1), (1.5) и (1.8), имеют в последнем случае вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^*}{\partial t} &= a \Delta T^*, \quad \frac{\partial c_i^*}{\partial t} = D_i \Delta c_i^*, \quad \lambda \left(\frac{d^2 T}{dx^2} \Big|_{x=0} \xi^* + \frac{\partial T^*}{\partial x} \Big|_{x=0} \right) = \\ &= - \sum_{i=0}^2 r_i D_i \left(\frac{d^2 c_i}{dx^2} \Big|_{x=0} \xi^* + \frac{\partial c_i^*}{\partial x} \Big|_{x=0} \right) + e \left(n_0 \frac{dk}{dT_s} T_s^* + k n_0^* \right) + \frac{dQ_r}{dT_s} T_s^* \\ \gamma^* &= - \sum_{i=0}^2 \mu_i D_i \left(\frac{d^2 c_i}{dx^2} \Big|_{x=0} \xi^* + \frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_{x=0} \right) \\ n_i^* &\approx \frac{dn_i}{dT_s} T_s^*, \quad q_i^{0*} \approx \frac{dq_i^0}{dT_s} T_s^*, \quad i = 0, 1, 2 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Здесь ξ^* — малое возмущение положения поверхности раздела.

На малые возмущения температуры и концентрации наложены условия (считаем для простоты, что $\Delta^* \approx \text{const}$, $\Delta_i \approx \text{const}$)

$$\begin{aligned} T^*|_{x=\Delta^*} = c_i^*|_{x=\Delta_i} = 0, \quad T^*|_{x=0} = T_s^* - \frac{dT}{dx}\Big|_{x=0} \xi^* \\ c_i^*|_{x=0} = s_i(q_i^0 n_0^* + q_i^0 n_i) - \frac{dc_i}{dx}\Big|_{x=0} \xi^*, \quad \frac{d\xi^*}{dt} = -\frac{\gamma^*}{N} = -u^* \end{aligned} \quad (3.2)$$

Представим возмущения в виде

$$\{T^*, c_i^*, u^*, \xi^*\} = \{\tau(x), \sigma_i(x), U, \Xi\} e^{\omega t + i\kappa y}$$

Из (3.1), (3.2) с учетом (2.1) получим задачу

$$\begin{aligned} \frac{d^2\tau}{dx^2} = \left(\kappa^2 + \frac{\omega}{a}\right)\tau, \quad \frac{d^2\sigma_i}{dx^2} = \left(\kappa^2 + \frac{\omega}{D_i}\right)\sigma_i, \quad \tau|_{x=\Delta^*} = \sigma_i|_{x=\Delta_i} = 0 \\ \tau|_{x=0} = \tau_s - \frac{T_0 - T_s}{\Delta^*} \Xi, \quad \sigma_i|_{x=0} = \frac{d(s_i n_i q_i^0)}{dT_s} \tau_s + \frac{s_i n_i q_i^0}{\Delta_i} \Xi \\ NU = -\sum_{i=0}^2 \mu_i D_i \frac{d\sigma_i}{dx}\Big|_{x=0}, \quad \Xi = -\frac{U}{\omega} \\ \lambda \frac{d\tau}{dx}\Big|_{x=0} = -\sum_{i=0}^2 r_i D_i \frac{d\sigma_i}{dx}\Big|_{x=0} + e \frac{d(kn_0)}{dT_s} \tau_s + \frac{dQ_r}{dT_s} \tau_s \end{aligned} \quad (3.3)$$

Решение первых четырех уравнений (3.3) имеет вид

$$\begin{aligned} \tau(x) = \left(\tau_s + \frac{T_0 - T_s}{\Delta^*} \frac{U}{\omega}\right) \frac{e^{-lx} - e^{-l(2\Delta^* - x)}}{1 - e^{-2l\Delta^*}}, \quad l = \left(\kappa^2 + \frac{\omega}{a}\right)^{1/2} \\ \sigma_i(x) = \left(\frac{d(s_i n_i q_i^0)}{dT_s} \tau_s - \frac{s_i n_i q_i^0}{\Delta_i} \frac{U}{\omega}\right) \frac{e^{-m_i x} - e^{-m_i(2\Delta_i - x)}}{1 - e^{-2m_i \Delta_i}}, \quad m_i = \left(\kappa^2 + \frac{\omega}{D_i}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Из пятого уравнения (3.3) при помощи (3.4) получим выражение

$$\begin{aligned} U = \frac{R_1}{R_2} \tau_s, \quad R_1 = 2 \sum_{i=0}^2 \left(\frac{\mu D m}{1 - e^{-2m\Delta}} \frac{d(s_i n_i q_i^0)}{dT_s} \right)_i \\ R_2 = N + \frac{2}{\omega} \sum_{i=0}^2 \left(\frac{\mu D m}{1 - e^{-2m\Delta}} \frac{s_i n_i q_i^0}{\Delta} \right)_i \end{aligned} \quad (3.5)$$

Характеристическое уравнение получается из калориметрического условия после подстановки туда (3.4) и (3.5). Оно имеет форму

$$\omega S_1 R_2 = S_2 R_1 \quad (3.6)$$

где S_j, R_j — определенные функции ω, κ и параметров задачи.

Для упрощения рассмотрим только ситуацию, когда $\Delta^* = \Delta_i = \Delta$, $a = D_i = D$, $l = m_i = m$. Имеем в этом случае выражения

$$\begin{aligned} R_1 = \psi(\omega, \kappa) a_1, \quad R_2 = \omega^{-1} \psi(\omega, \kappa) a_2 + N, \quad S_1 = \psi(\omega, \kappa) b_1 + b_0 \\ S_2 = \psi(\omega, \kappa) b_2, \quad a_1 = D \sum_{i=0}^2 \mu_i \frac{d(s_i n_i q_i^0)}{dT_s}, \quad a_2 = \frac{D}{\Delta} \sum_{i=0}^2 (\mu s_i n_i q_i^0) \\ b_0 = e \frac{d(kn_0)}{dT_s} + \frac{dQ_r}{dT_s}, \quad b_1 = \lambda + D \sum_{i=0}^2 r_i \frac{d(s_i n_i q_i^0)}{dT_s} \\ b_2 = \lambda \frac{T_0 - T_s}{\Delta} - \frac{D}{\Delta} \sum_{i=0}^2 (r_i s_i n_i q_i^0), \quad \psi(\omega, \kappa) = \frac{2m}{1 - e^{-2m\Delta}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Рассмотрим нарушение устойчивости при больших κ , когда можно положить $|\psi(\omega, \kappa)| \gg |b_0/b_1|$. В этом случае в выражении для S_1 в (3.7) второй член намного меньше первого и уравнение (3.6) имеет вид

$$\omega = z(\omega, \kappa) = (N b_1)^{-1} (a_1 b_2 - a_2 b_1) \psi(\omega, \kappa) \quad (3.8)$$

Решения этого уравнения, соответствующие неустойчивости, можно представить в виде $\omega = \omega_0 e^{i\varphi}$, где $|\varphi| < 1/2 \pi$; уравнение (3.8) распадается на два вещественных уравнения для модулей и аргументов левой и правой частей (3.8). Второе уравнение имеет форму при $\kappa \sim 0$:

$$\varphi = 1/2 \varphi - \chi, \quad \chi = \arg \{1 - \exp[-d\omega_0 e^{1/2 i\varphi}]\}, \quad d = 2D^{-1/2}$$

После вычислений получим для χ соотношение

$$\chi = \arctg \frac{e^{-d\omega_0 \xi} \sin [d\omega_0 (1 - \xi^2)^{1/2}] \operatorname{sign} \varphi}{1 - e^{-d\omega_0 \xi} \cos [d\omega_0 (1 - \xi^2)^{1/2}]}$$

Здесь $\xi = \cos(1/2 \varphi)$ изменяется в интервале $(2^{-1/2}, 1]$. Нетрудно видеть, что знак χ совпадает со знаком φ , причем $|\chi| < 1/2 |\varphi|$; аналогичное обстоятельство в еще более сильной степени имеет место и для общего случая $\kappa \neq 0$, так что уравнение (3.8) не может удовлетворяться, ес-

ли $R\omega > 0$ и $\varphi \neq 0$. Отсюда следует, что нарастающим возмущениям отвечают действительные ω . Области неустойчивости определяются, как легко видеть из (3.8), неравенством

$$b_1^{-1} (a_1 b_2 - a_2 b_1) > 0 \quad (3.9)$$

Устойчивость сразу же нарушается по отношению к малым возмущениям всех длин волн, причем при малой надкритичности ω монотонно увеличивается с ростом волнового числа κ (фиг. 3, а, где изображены кривые ω и z из (3.8) при выполнении условия (3.9)).

В противоположном предельном случае малых κ , так что $S_1 \approx b_0$, также легко показать, что нарастающие возмущения имеют нулевую частоту. Области неустойчивости в этом случае определяются неравенствами

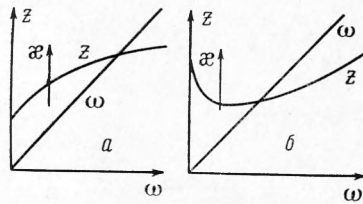
$$b_0^{-1} (a_1 b_2 \psi(0, \kappa) - a_2 b_0) > 0 \quad (3.10)$$

а характеристическое уравнение по форме близко к (3.8), но

$$z(\omega, \kappa) = (N b_0)^{-1} (a_1 b_2 \psi(\omega, \kappa) - a_2 b_0) \psi(\omega, \kappa)$$

Качественно кривые ω и z изображены на фиг. 3, б. Из (3.10) следует, что в определенных условиях возможна неустойчивость по отношению к возмущениям, не сопровождающимся изменением формы разрушающейся поверхности.

Используя выражения (3.7), нетрудно определить области неустойчивости (3.9) и (3.10) в терминах различных физических величин, относящихся к стационарному состоянию, — скорости разрушения γ , потоков тепла Q_0 , Q_s , Q' и Q'' (здесь Q' — поглощение тепла за счет реакции и излучения поверхности, Q'' — поглощение тепла в результате испарения) и их производных по T_s . Физически такой анализ приводит к следующему условию неустойчивости: стационарный режим разрушения неустойчив по отношению к малым возмущениям, если изменение температуры участков поверхности, выпуклых в сторону газовой фазы, положительно, но стационарная скорость разрушения аномальна, либо же указан-



Фиг. 3

ное изменение отрицательно, но $\gamma(T_s)$ возрастает с увеличением T_s . Причины неустойчивости рассмотренного типа во многом подобны причинам, обуславливающим диффузионно-тепловую неустойчивость плоского фронта ламинарного пламени [3]. В обоих случаях скорость участков возмущенной поверхности, выпуклых в направлении ее движения, возрастает, а скорость вогнутых участков уменьшается по сравнению со стационарной скоростью движения в результате изменения теплового и диффузионного режима вблизи от поверхности. Если все возможные стационарные режимы оказываются неустойчивыми, то, очевидно, реализуется автоколебательный режим разрушения.

Отметим, что области неустойчивости по-разному зависят от потоков тепла Q' и Q'' и их производных по T_s . Они существенно различны для случаев экзотермической и эндотермической реакции разложения. При очень больших κ изложенные результаты перестают быть верными, ибо поверхность разрушения становится не равнодоступной, а сделанные выше допущения относительно величин Δ и квазистационарности могут оказаться неадекватными [1].

Заметим, что неустойчивость такого же типа должна проявляться и для процессов термического разрушения материала, осложненных иными реакциями основного вещества или продуктов его разложения с разными компонентами газовой фазы, например, горением их. Экспериментально неустойчивость конусообразной поверхности топлива наблюдалась, например, в [4]. Неустойчивость рассмотренного типа представляет собой, по-видимому, основную причину появления ряби на поверхности порохов в режиме эрозионного горения.

§ 4. Экспериментальная часть. Авторами были проведены опыты по термическому разрушению образцов некоторых полимерных материалов в струе низкотемпературной плазмы. Для ряда материалов (полипропилен, полистирол) был характерен типично объемный механизм пиролиза с выделением газообразных продуктов практически во всей толще образца, но для образцов полиэтилена и фторопласта (тефлона) наблюдался поверхностный механизм разрушения, укладывающийся в общих чертах в рамки сделанных выше допущений. Опишем кратко некоторые результаты опытов с двумя последними материалами, имеющие отношение к содержанию работы.

Эксперименты проводили на установке, в которой в качестве нагревателя струи газа (аргона или воздуха при давлении 1 атм) использовали высокочастотный безэлектродный разряд. В результате вблизи от индуктора создавалась стационарная плазменная струя, скорость течения имела порядок 100 м/сек, диаметр рабочей части струи составлял примерно 40 мм, а ее температура достигала 9000 °К и изменялась в радиальном направлении не более чем на 100—150 °К. Производились детальные измерения энергии, подводимой к плазме, тепловых потоков в разных сечениях струи и т. п.

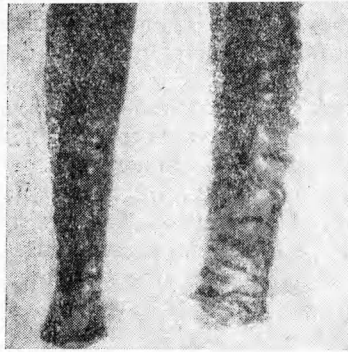
Цилиндрические образцы полиэтилена и фторопласта имели диаметр 6 и 11 мм, они укреплялись на специальной водоохлаждаемой державке и практически мгновенно вводились в рабочее сечение струи коаксиально ей. Тепловой поток на переднюю торцовую поверхность образцов в аргоновой плазме составлял от 0.4 до 0.5 кет/см², в воздушной — до 1 кет/см². В процессе разрушения производили киносъемку образцов на специальные цветную и инфракрасные пленки, сенсibilизированные в узких интервалах спектра. Анализ снятых фильмов позволил оценивать интегральную и локальные скорости уноса массы, структуру пограничного слоя и т. п., а кроме того, регистрировать яркостную температуру поверхности по длине образца в различные моменты после начала опыта. Последнее производили путем измерения почернения кадров киноплёнки на микрофотометре; в качестве эталона использовали раскаленный кратер анода угольной дуги.

Основные результаты опытов можно резюмировать следующим образом.

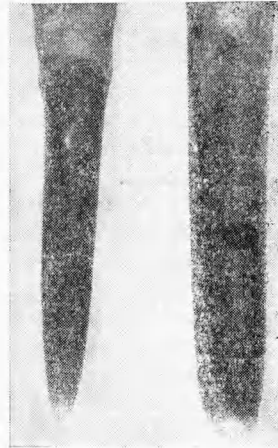
1. На поверхности разлагающегося материала образуется слой, в котором резко повышена концентрация одного из продуктов разложения — углерода (углеродный остаток). При приблизительно одинаковых тепловых потоках толщина этого слоя в воздушной плазме была значительно ниже, чем в аргоновой, что связано с уносом углерода в результате его гетерогенного горения в атмосфере окислителя. Этот эффект хорошо заметен на фотографиях образцов полиэтилена, подвергнутых воздействию аргоновой (а) и воздушной (б) плазмы, приведенных на фиг. 4. При малых потоках тепла

углеродистый слой вообще не образуется, с увеличением потока его толщина постепенно увеличивается, достигает максимума, а затем начинает убывать. Для примера на фиг. 5 приведены фотографии образцов фторопласта, испытанных в воздушной плазме. В носовой части образцов, где тепловой поток максимален, и в концевой области, где он минимален, углеродистый слой выражен значительно слабее, чем в срединной части, где тепловой поток принимал некоторые промежуточные значения. Уменьшение толщины этого слоя с ростом потока тепла заметно также и на фиг. 4.

2. С различных образцов снимались шлифы и исследовались толщина и структура углеродистого слоя. На фиг. 6 приведена фотография шлифа полиэтиленового образца после пребывания в воздушной плазме (увеличение 500X). Наблюдается довольно четкая граница между углеродистым слоем и неразложившимся материалом. Виден также пузырек, содержащий газообразные продукты пиролиза и углеродный налет на стенках, подходящий к этому слою изнутри. Диаметр пузырька на фиг. 6 равен 26 мк.



Фиг. 4 а, б



Фиг. 5

Эксперименты свидетельствуют, что такие пузырьки в полиэтилене весьма редки, и углерод, выносимый ими на поверхность, составляет лишь незначительную долю всего углерода в слое. При разрушении фторопласта углеродистый слой был значительно тоньше, а пузырьки в объеме вообще, по-видимому, не возникали.

3. Разрушение образцов полиэтилена идет как за счет испарения и горения на поверхности, так и в результате механического выброса кусочков материала в пограничный слой. Этот эффект явно прослеживается на кинокадрах разрушающегося образца, локальные дефекты углеродистого слоя заметны также на фиг. 4. Можно полагать, что



Фиг. 6



Фиг. 7

механический унос части поверхности образца связан с ее растрескиванием в результате действия термических напряжений, а также повышенного давления газообразных продуктов пиролиза под углеродистым слоем. Последний механизм особенно важен в начальные моменты, когда этот слой еще весьма тонок, а материал под ним еще не размягчен. В этом случае наблюдается вспучивание углеродистого слоя и локальное разрушение его (фиг. 7).

4. На поверхности образцов наблюдается рябь, амплитуда которой достигает 1 мм и выше (для полиэтилена), свидетельствующая о неустойчивости процесса разрушения (фиг. 4 и 7). Возможны два объяснения этого явления, причем первое связано с неустойчивостью рассмотренного выше типа, а второе — с развитием ветровых волн в размягченной поверхностной пленке материала, роль которых неоднократно отмечалась в литературе по абляции неразлагающихся веществ (см., например, [5]). В данном случае, в связи с высокой вязкостью расплава и наличием наверху твердой углеродистой пленки, вторая причина маловероятна. Очень мелкая рябь, вызванная, по-видимому, этой причиной, наблюдалась лишь на торцевой поверхности полиэтиленовых образцов, где толщина углеродистого слоя незначительна, а потоки тепла и импульса к поверхности максимальны. Кроме того, мелкая упорядоченная рябь заметна при увеличении и на поверхности образцов фторопласта, когда вязкая пленка вообще отсутствует.

5. Исследования яркостной температуры разрушающихся образцов показали, что поверхностная температура немонотонно зависит от потока тепла к поверхности. Зависимости логарифма почернения пленки, пропорционального яркостной температуре (в относительных единицах), от координаты, отсчитываемой вдоль оси образца, соответствующие 1.5, 2.5, 3.5 и 4.5 сек после начала опыта с фторопластом, приведены на фиг. 8. На этой фигуре зафиксировано положение кормового конца образца. Резкий пик зависимости соответствует температуре пограничного слоя у носового торца образца; температура самого торца значительно ниже, но она возрастает при удалении от торца до максимума, а далее убывает. Аналогичные зависимости характерны и для полиэтиленовых образцов. Из фиг. 8 видно также, что имеют место колебания температуры в пограничном слое и разных участках поверхности образца. Периодические изменения светимости наблюдались также зрительно. По-видимому, это отвечает автоколебательному режиму разрушения, но для окончательного вывода о наличии автоколебаний имеющегося экспериментального материала, к сожалению, недостаточно.

Таким образом, наблюдается хорошее качественное согласие теоретических выводов §§ 2 и 3 и экспериментальных данных. Разумеется, о каком-либо количественном соответствии речь в настоящее время идти не может, как в силу весьма приближенного характера рассмотренной модели, так и из-за чрезвычайной сложности и многостадийности химических реакций, вовлеченных в процесс термического разрушения полимерных материалов.

Авторы благодарят Г. И. Баренблатта за внимание, проявленное к работе.

Поступила 20 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во «Наука», 1967.
2. Хаггет К. Горение твердых ракетных топлив. Сб. «Процессы горения», Физматгиз, 1964, стр. 430.
3. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б., Истратов А. Г. О диффузионно-тепловой устойчивости ламинарного пламени. ПМТФ, 1962, № 4.
4. Wilkins M. E., Tauber M. E. Boundary — Layer Transition on Ablating Cones at Speeds up to 7 km/sec. AIAA J., 1966, vol. 4, No 8.
5. Aihara J. Surface Distortion of the Molten Layer in the Axisymmetric Stagnation Region. AIAA J., 1966, vol. 4, No 4.