

Рис. 3. Вид конденсированных продуктов парогазовой реакции при горении в воздухе цинка (а) и алюминия (б).

из игольчатых образований размерами не более 3 мкм. При горении алюминия образуются плотные сферические продукты реакции с  $d \sim 0,5$  мкм. Наличие таких продуктов, а также анализ окисных остатков на термopарах указывают на то, что при горении алюминия и цинка в воздухе реакция идет как на поверхности образца, так и в окружающем его газовом объеме. На поверхность осаждается часть продуктов реакции из объема.

В схеме описания горения алюминия авторы [6] исходят из возможности одновременного существования поверхностной и парофазной реакции. Однако применение этой схемы ограничено существенно малыми частицами. В настоящей работе показано аналогичное протекание процесса горения и для крупных образцов алюминия.

Отделение ИХФ АН СССР,  
Черноголовка

Поступила в редакцию  
5/IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1976, 12, 4.
2. N. M. Laurendeau, J. Glassman. Comb. Sci. Technology, 1971, 3, 77.
3. R. Friedman, A. Ma'ek. Comb. Flame, 1962, 6, 9.
4. R. W. Bartlett a.o. Comb. Flame, 1963, 3, 227.
5. Б. И. Хайкин, В. Н. Bloшенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4.
6. В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский. ФГВ, 1975, 11, 3.

### ОБ ОДНОМ КОМПЛЕКСНОМ ПОДХОДЕ К ОЦЕНКЕ АБЛЯЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

В. А. Лошкарев

Комплексное исследование разрушения теплозащитных покрытий (ТЗП) на основе отвержденного высокополимера проводилось на установке [1, 2]. Испытывались ТЗП на основе бутилкаучука с содержанием связки 60%, сажи 20—30% и всех остальных наполнителей (каолин, парафин, каптакс, окись свинца, окись магния и т. д.) 10—20%

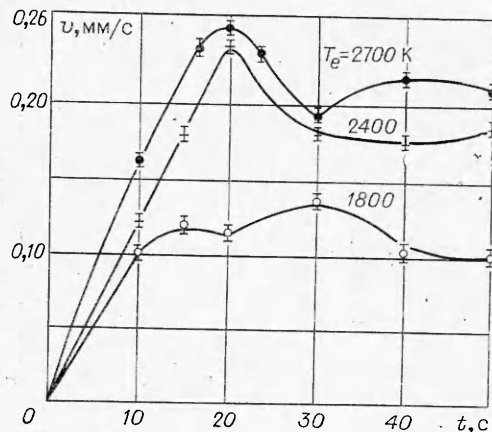


Рис. 1. Изменение скорости перемещения зоны пиролиза под обугленным слоем от времени эксперимента.

по весу. На рис. 1 приведены результаты обработки рентгенограмм процесса — скорости перемещения зоны пиролиза под обугленным слоем от времени эксперимента. Обработка рентгенограмм на микрофотомере позволяет отчетливо проследить во времени изменение характерных зон разрушения обугленного слоя, зоны пиролиза и неразложившегося материала. Сопоставляя скорость перемещения зоны пиролиза с данными термогравиметрических исследований ТЗП в окислительных и инертных средах при реализации натуральных скоростей нагрева (максимум 10,2 град/с) в неизотер-

мических условиях, удается найти общее кинетическое уравнение грубо-процесса, записанного относительно величин, характеризующих протекание реакций пиролиза в целом. В частности, для исследуемых ТЗП на основе бутилкаучука это уравнение имеет вид

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = 1,4 \cdot 10^7 R (T_n \cdot t + \omega_1 t^2 + a_1 t^3), \quad (1)$$

где  $\alpha$  — глубина химической реакции;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\omega_1$ ,  $a_1$  — параметры нагрева;  $T_n$  — начальная температура материала.

Анализ экспериментальных результатов по кинетике разложения в зоне пиролиза позволил сделать следующие выводы:

- 1) деструкция исследуемых ТЗП — процесс чисто тепловой;
- 2) влияние диффузии незначительно, процесс деструкции можно считать кинетическим;
- 3) механизм деструкции в основном связан с деполимеризацией и осуществляется конечным инициированием и дезактивацией.

В процессе термогравиметрического анализа в инертных средах (испытание в вакууме) проводится отбор газообразных продуктов деструкции с последующим вводом их в хроматограф или газоанализатор. Эти результаты, наряду с кинетикой процесса деструкции, весьма важны при постановке граничных условий газодинамической задачи транспирации газообразных продуктов по микропорам обугленного слоя из зоны пиролиза к поверхности. Основные положения таких исследований были изложены в [3, 4]. При предварительном анализе подобных опытов представляется возможность рекомендовать замену или уменьшение ряда ингредиентов в основном составе ТЗП для подавления выхода газов:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и т. д., приводящих к крекинг-процессу в обугленном слое и эффектам разрушения, отмеченным в [5]. К таким ингредиентам могут относиться, в частности, соединения типа  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а также материалы на основе фосфорных соединений, не приводящие к отмеченным эффектам [5] и подавляющие (дестабилизирующие) процесс горения. Эти материалы можно вводить в основной состав ТЗП на стадии полимеризации или на промежуточных стадиях.

Сложная физическая картина механического разрушения обугленного экрана ТЗП не может быть полностью объяснена без исследований структурных процессов, протекающих в обугленном слое и в зоне

пиролиза. Структурные процессы в поверхностном слое в основном определяют абляционную стойкость материала, которая зависит как от касательных сил набегающего потока, так и от внутренних механизмов разрушения. Проведение таких исследований в условиях высокотемпературного высокоскоростного обтекания модели представляет ряд трудностей. В связи с этим вопрос о структурообразовании исследуется при постановке специальных экспериментов [1], моделирующих условия по темпу нагрева и окислительную среду. В этом случае удается проследить весь ход структурных превращений в покрытии при скоростном кратковременном нагреве. Анализ экспериментальных результатов [1] показал, что в процессе деструкции ТЗП на основе бутилкаучука большая часть углерода из метиленовых мостиков и других соединений участвует в образовании графитоподобных структур, а не удаляется в виде газов. Образование последних в поверхностном слое аблирующего материала увеличивает его абляционную стойкость. Замечено, что с увеличением основного ингредиента в таких покрытиях сажистого наполнителя скорость образования графитоподобных структур увеличивается, причем завершающий процесс формирования проходит при температурах 1200—1400°C. Данные рентгеноструктурного анализа позволяют сделать вторую предварительную оценку при разработке покрытий, т. е. оценку по величине ввода основного наполнителя — сажи.

Интересны результаты по упрочнению поверхностного слоя (обугленного экрана) коксующихся покрытий путем армирования внешней поверхности достаточно тонкими нитями из вольфрама и молибдена. Выбор нитевидных металлов обусловлен способностью последних образовывать в области контакта чистой вольфрамовой и молибденовой проволоки с углеродным слоем высокополимера при высокотемпературном взаимодействии от одного до нескольких слоев сложных карбидов, которые растут во всех случаях в глубь проволоки. Появление карбидных слоев можно объяснить большим сродством этих металлов углероду. Они как бы «вытягивают» последний из общей композиции, усиливая тем самым стойкость обугленного слоя к разрушению. На поверхности контакта карбидного слоя проволоки с обугленным слоем образуются довольно жесткие двойные и тройные связи типа  $C=C$ ,  $C\equiv C$ , что усиливает жесткость каркаса к разрушительному действию касательных сил набегающего потока и внутренних механизмов разрушения.

Эксперименты по исследованию массовой скорости абляции, проведенные для армированного ТЗП на основе бутилкаучука, показали, что в этих условиях зона наиболее интенсивного механического разрушения (см. рис. 2 из работы [5]) смещена в сторону увеличения времени эксперимента (при равных температурах и скорости набегающего потока) на 10—18 с. При визуальном осмотре образцов после испытаний до этой зоны выяснилось, что поверхность разрушения — довольно жесткий монолитный каркас без особо существенных изменений рельефа поверхности.

В качестве иллюстрации на рис. 2 представлены характерные рентгенограммы процесса разрушения ТЗП на основе бутилкаучука, армированного нитями молибдена (ромбическое армирование) от времени эксперимента (0—50 с) в высокоэнтальпийном газовом потоке. Толщина нитей составляла 0,1—0,2, длина 3 мм, расстояние между узловыми точками ромба 2 см. При таком выборе геометрии и частоты нанесения сетки армирования, как показали термодинамические измерения профиля температур, не происходило существенной аккумуляции тепла в стенку. Разброс температур в соответствующих точках армированного и неармированного покрытия не превышал 5—10°C.

Как уже отмечалось выше, при теоретическом исследовании массопереноса на поверхности аблирующих теплозащитных материалов в условиях уноса требуются знания количественного и качественного со-

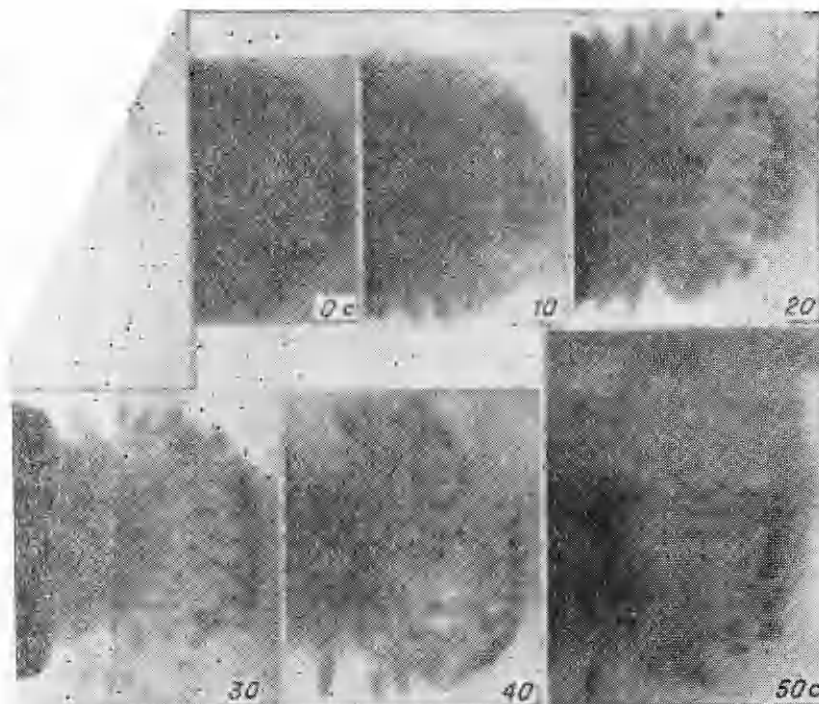


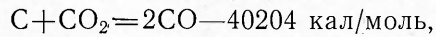
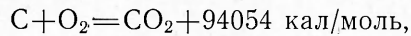
Рис. 2. Характерные рентгенограммы процесса разрушения армированного ТЗП.

става газообразных продуктов абляции, вдуваемых в пограничный слой. Качественный состав удастся обнаружить методом спектрального зондирования пограничного слоя в условиях эксперимента [6]. При этом представляется возможность, с одной стороны, обнаружить не только состав отдельных газообразных компонентов, но и проследить в определенном интервале длин волн характер течения химических реакций между компонентами набегающего потока и газообразными продуктами абляции, а с другой, — сделать априорную оценку о характере химического взаимодействия продуктов термодеструкции в обугленном слое при транспирации последних из зоны пиролиза в пограничный слой. Оценка проводится при сравнении данных хроматографического анализа термогравиметрических исследований с данными спектральных исследований газообразного состава над поверхностью разрушения.

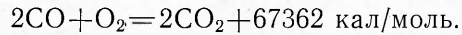
В предлагаемой работе проведен полуэмпирический расчет профиля концентрацией основных газообразных продуктов абляции в пограничном слое исследуемых покрытий ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{O}_2$ ), а также скоростей и температур. В задаче рассмотрено высокочастотное обтекание ( $T_{\text{п}}=2800 \text{ K}$ ,  $v_{\text{п}}=80 \text{ м/с}$ ) кислородно-ацетиленовой смесью лобовой критической точки тела вращения, материала из ТЗП на основе бутилкаучука с содержанием сажи 35% по весу, что в условиях опыта не приводило к интенсивному механическому разрушению примерно до 40 с испытания. Данный расчет связан с тем, что в силу ряда технических причин не представляется возможным экспериментально, используя спектральные методы, получить количественную информацию по этим процессам в пограничном слое во времени.

При постановке и решении задач использовалась система дифференциальных уравнений в частных производных нестационарного вида с соответствующими граничными условиями, приведенная в [7]. Опыт

показывает, что на поверхности материала к десятой секунде испытания образуется достаточно плотный науглероженный слой. В связи с этим при постановке задачи считалось, что на поверхности модели ТЗП проходят две гетерогенные реакции типа



а в газовой фазе имеет место гомогенная реакция



Считалось также, что основное влияние на концентрацию компонентов оказывают диффузионные процессы, кинетика же учитывалась косвенно (по средней температуре пограничного слоя). Кроме того, в расчет вводились экспериментальные данные по концентрации компонентов на внешней границе пограничного слоя ( $\Delta$ ) и на расстоянии  $\Delta/4$  в начальный момент, полученные с помощью отбора газа, а также температуры поверхности в интервале с 10 по 40 с опыта. Приведенная система уравнений считалась для расстояний ( $\Delta/4$ ,  $\Delta/2$ ,  $3/4\Delta$ ,  $\Delta$ ) и для каждого значения времени (10—40 с) как для параметра. Коэффициенты переноса в этой системе рассчитывались по точным формулам теории Чепмена — Энскога. Задача решалась конечно-разностными методами, предложенными в [8—10]. Кинетические постоянные химических реакций брались из работ [11, 12]. Программа расчета составлена на языке АЛГОЛ и реализована на ЭВМ М-220<sup>1</sup>.

Изменение концентрации продуктов абляции по толщине пограничного слоя и времени представлены на рис. 3, а, б. Здесь  $w$  — безразмерная концентрация — отношение концентрации компонента в пограничном слое к его значению на внешней границе пограничного слоя. Изменение концентрации  $CO_2$  имеет S-образный профиль. Аналогичный, правда, несколько сглаженный профиль наблюдается и для  $CO$

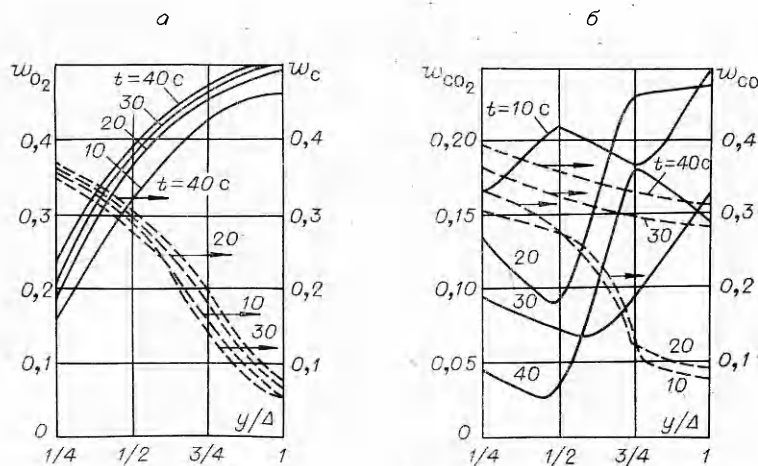


Рис. 3. Изменение безразмерной концентрации для газообразного кислорода и углерода (а),  $CO$  и  $CO_2$  (б) по толщине пограничного слоя  $\Delta$  от времени.

<sup>1</sup> Автор благодарит инженера Г. М. Серебрякову за проведение численных расчетов.

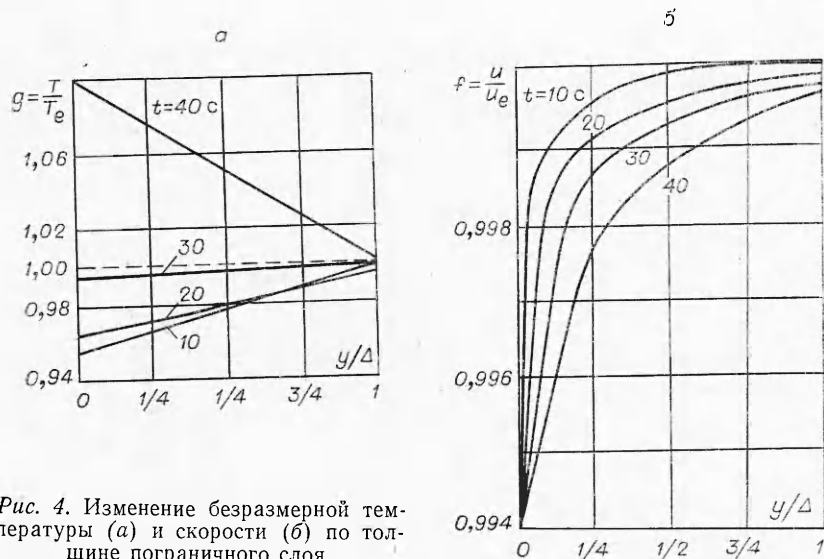


Рис. 4. Изменение безразмерной температуры (а) и скорости (б) по толщине пограничного слоя.

в первые 20 с. По-видимому, на поведение концентрации СО в большей степени оказывает влияние тепловой режим. Действительно, при  $t=40$  с  $T_w > T_e$ , тогда как для  $t=10-30$  с  $T_w < T_e$ . С увеличением времени эксперимента, а значит и температуры поверхности, концентрация  $\text{CO}_2$  уменьшается в направлении к поверхности. На рис. 4 представлены данные по изменению безразмерной температуры  $T/T_e$  и скорости  $v/v_e$  по толщине пограничного слоя. Температура в первые 30 с растет по направлению к внешней границе слоя почти прямолинейно, затем на границе пограничного слоя ее рост прекращается. Быстрый рост температуры обусловлен тем, что тепловые потоки, пропорциональные градиенту температуры, максимальны у поверхности ТЗП. Для профилей безразмерной скорости с увеличением времени замечено падение градиента скорости, что можно объяснить влиянием вдува газообразных продуктов абляции.

Реализация численной программы позволяет получить необходимую информацию по распределению скоростей, температур и концентраций основных продуктов абляции в пограничном слое, а также использовать метод [7] для расчета изменения теплового потока, массовой скорости уноса, и, следовательно, абляционной стойкости при любой температуре поверхности (если массовая скорость абляции исследуемого ТЗП лимитируется диффузией).

Качественный спектральный анализ в сочетании с полуэмпирическим расчетом концентрации основных продуктов абляции по толщине пограничного слоя по времени позволяет проводить моделирование на ЭВМ различных термохимических процессов взаимодействия газообразных продуктов набегающего потока с продуктами абляции для получения оптимальных тепловых условий не только для исследуемых, но и для вновь разрабатываемых покрытий. Вместе с тем следует отметить, что применение комплексного подхода при оценке абляционной стойкости теплозащитных покрытий (в теоретическом плане) требует определения ряда констант химических реакций при высоких температурах (свыше  $2000^\circ\text{C}$ ) и давлениях, информация по которым в настоящее время отсутствует.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шваб, В. А. Лошкарёв. ФГВ, 1973, 9, 6.
2. В. А. Шваб, В. А. Лошкарёв. Изв. АН СССР, МЖГ, 1973, 6.
3. В. А. Лошкарёв, Г. Г. Тиванов. Матер. IV конференции по математике. Т. 2, ч. 2. Томск, изд. ТГУ, 1974.
4. В. А. Лошкарёв, Г. Г. Тиванов. ФГВ, 1975, 11, 1.
5. В. А. Лошкарёв, В. А. Шваб. Тепломассоперенос. Т. 2, ч. 2. Минск, 1972.
6. В. А. Лошкарёв. Тепломассоперенос. Т. 3, ч. 1. Минск, 1973.
7. У. Х. Дорранс. Гиперзвуковые течения вязкого газа. М., «Мир», 1967.
8. И. В. Петухов.— В сб.: Численные методы решения дифференциальных и интегральных уравнений и квадратные формулы. М., «Наука», 1964.
9. И. А. Лук-Зильберман, С. Н. Малышев. Труды ЦКТИ, вып. 60. 1965, с. 62—72.
10. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
11. Е. С. Шетинков. Физика горения и взрыва. М., «Наука», 1965.
12. Кендолл, Риндолл, Барткет. РТК, 1967, 4, 6.

## РОЛЬ САЖИ ПРИ ДЕТОНАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

*В. Г. Кнорре, М. С. Копылов, П. А. Теснер*

Детонации ацетилена посвящено значительное число работ (см. обзор [1]). Особенность детонации ацетилена, отличающая ее от детонации обычных газовых смесей, состоит в образовании твердой фазы в виде дисперсного углерода и интенсивном излучении из зоны химической реакции. В работах [2, 3] показано, что свойства образующейся сажи связаны с параметрами процесса.

Сажа образуется в результате возникновения углеродных зародышей, на которых затем идет гетерогенная реакция [4]. Цель настоящей работы — рассмотреть на основе этих представлений роль сажеобразования при детонации ацетилена, в частности, оценить влияние кинетики гетерогенной реакции распада ацетилена на поверхности сажевых частиц. В связи с этим были проведены эксперименты по детонации ацетилена, в которых регистрировалось свечение, возникающее в зоне химической реакции.

Методика эксперимента заключалась в измерении интервала времени между приходом ударного фронта и возникновением свечения, связанного с образованием сажевых частиц. Экспериментальная установка для изучения процесса образования сажи при детонации ацетилена [3] была дополнена системой для регистрации свечения (рис. 1). В одном из линзовых соединений реактора сделано окно диаметром 23 мм. Специальная насадка, приваренная к уплотнительной линзе, имела канал диаметром 2 и длиной 120 мм и служила для коллимирования излучения и уменьшения нагрузки на стекло, перекрывающее канал.

Излучение, прошедшее через стекло и систему светофильтров ( $\lambda_{\max} = 4650 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\lambda = 50 \text{ \AA}$ ), попадало на фотоумножитель ФЭУ-19 А, сигнал с которого через электрометрическую приставку подавался на один из каналов двухлучевого осциллографа. На другом канале

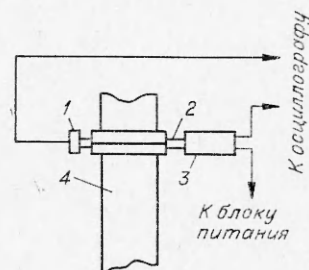


Рис. 1. Схема измерений.  
1 — датчик давления; 2 — насадка со светофильтрами; 3 — фотоумножитель; 4 — детонационная труба.