

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, В. А. Подергин. В сб. «Металлотермические процессы в химии и металлургии». Новосибирск, «Наука», 1971.
2. Э. А. Балакир и др. В сб. «Металлотермические процессы в химии и металлургии». Новосибирск, «Наука», 1971.
3. А. Ф. Беляева, Л. Д. Комкова. ЖФХ, 1950, 24, 1302.
4. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФРГ, 1965, 1, 2.
5. А. С. Дубровин, В. Л. Кузнецов, Ю. Я. Демидов. В сб. «Металлотермические процессы в химии и металлургии». Новосибирск, «Наука», 1971.
6. Н. Н. Мурач, В. Т. Мусиенко. Алюмотермия титана. М., 1958.
7. Г. В. Самсонов, Ю. Д. Чистяков, Усп. химии, 1956, 25, 1223.
8. Физико-химические свойства окислов. М., «Наука», 1971, 205, 209.
9. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М., «Машиностроение», 1964, с. 121.
10. Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко. Восстановление окислов металлов алюминием. М., «Металлургия», 1967.

УДК 566.468+532.5

### ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОБУГЛЕННЫХ СЛОЯХ АБЛИРУЮЩИХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

*В. А. Лошкарев, Г. Г. Тиванов*  
(Томск)

Вопросы устойчивой работы обугленных экранов аблирующих теплозащитных покрытий (ТЗП), как эффективных тепловых экранов, тесно связаны с исследованием физико-химических процессов, протекающих между телом кокса и газообразным продуктом термодеструкции ТЗП в микропорах. Как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения такие исследования дают возможность построить наиболее точную модель уноса обугленного экрана и указать превалирующий механизм разрушения в тех или иных условиях нагрева.

В работе [1] экспериментально показано, что для аблирующих ТЗП на основе высокополимеров, работающих в высокотемпературных дозвуковых потоках, превалирующим механизмом разрушения эффективных тепловых экранов является нормальное напряжение, обусловленное перепадом давления «мертвая зона» — набегающий газовый поток. Образование «мертвых зон» в обугленных экранах аблирующих ТЗП связано с закупоркой микропор в результате крекинг-процесса газообразных продуктов термодеструкции в порах. Очевидно, что этот процесс зависит главным образом от распределения температурных полей в обугленном слое, скорости фильтрации продуктов термодеструкции, кинетики разложения газообразных продуктов. Совокупность этих факторов в целом определяет поведение профиля давления в пористой зоне, связь которого с прочностными характеристиками слоя устанавливает начало интенсивного механического разрушения.

С точки зрения теории при решении подобных задач необходимо знать зависимость между проницаемостью и пористостью обугленного экрана, которая входит в систему дифференциальных уравнений, описывающих течение химически реагирующей газовой среды в микропорах обугленного слоя, и которая в основном определяется из специально поставленного эксперимента.

## Экспериментальное исследование проницаемости обугленных экранов

Несмотря на обилие экспериментальных работ по определению проницаемости пористых материалов [2, 3] надо отметить, что все они имеют специфический характер и по ряду причин ограниченную сферу применения. В работе предлагается метод исследования проницаемости обугленных экранов ТЗП, основанный на эффекте прохождения звуковых волн через такую среду. Сущность метода кратко заключается в следующем.

Во-первых, четко установленным экспериментальным фактом [2, 4, 5] является существование зависимостей скорости распространения и других характеристик упругих звуковых волн от внутренней структуры тел, в которой они распространяются.

Во-вторых, имея количественные данные о распространении таких волн в эталонных образцах, можно определить проницаемость интересующих нас материалов.

Исходя из сказанного, предположим, что в жидкой среде в определенном направлении распространяются упругие акустические колебания с известной частотой. Если теперь поместить в направлении этих возмущений пористые материалы, то эффективная скорость распространения волны на участке, включающем пористое тело, исходя из [2, 6], будет зависеть от следующих параметров:

$$\rho_c; \rho_{ж}; V_{п}; K; l; \nu; F.$$

Здесь и далее приняты обозначения:  $V_r$  — скорость газообразного продукта деструкции в порах;  $c_i, N_i$  — концентрации  $i$ -го компонента в газовой и в твердой фазах соответственно;  $n$  — просветность;  $\varepsilon$  — пористость;  $K$  — проницаемость;  $\delta_i$  — плотность  $i$ -компоненты в твердой фазе;  $k_0$  — эффективный частотный фактор;  $t_b$  — время работы ТЗП;  $G_r$  — массовый расход газа;  $\bar{M}$  — средний молекулярный вес;  $d$  — эффективный диаметр пор;  $L$  — длина акустической базы;  $l$  — длина обугленного слоя;  $R$  — радиус;  $\rho$  — плотность;  $S_0$  — удельная поверхность;  $\mu$  — коэффициент динамической вязкости;  $p$  — давление;  $F$  — средний модуль объемной упругости;  $V_{п}$  — объем пор;  $T, \Theta$  — температура;  $\zeta, \tau$  — безразмерная длина и безразмерное время соответственно;  $E$  — энергия активации;  $m$  — масса;  $\alpha_1, \alpha_2$  — коэффициенты,  $Re$  — число Рейнольдса.

По основной теореме теории размерностей и подобия имеем

$$\frac{K}{l^2} = \Psi \left[ \frac{m_{ж}}{\rho_c l^3}; \frac{Fl^2}{m_{ж}}; \frac{l^3}{V_{п}}; \frac{u_{эф} l}{\nu} \right].$$

Расписывая  $m_{ж}, V_{п}$  и вводя

$$\begin{aligned} Da &= \frac{K}{l^2}, \quad A_1 = \frac{\rho_{ж} \pi R^2 [L - l(1 - \varepsilon)]}{\rho_c l^3}, \\ A_2 &= \frac{Fl^2}{\rho_{ж} \pi R^2 [L - l(1 - \varepsilon)]}, \quad A_3 = \frac{1}{\pi \varepsilon} \left( \frac{l}{R} \right)^2, \\ \widetilde{Re} &= \frac{u_{эф} \cdot l}{\nu}, \end{aligned}$$

приходим к уравнению

$$Da = \Psi [A_1; A_2; A_3; \widetilde{Re}]. \quad (1)$$

С целью определения зависимостей между  $Da, A_1, A_2, A_3; \widetilde{Re}$  в качестве эталонных образцов, например, можно выбрать тела с цилиндрическими

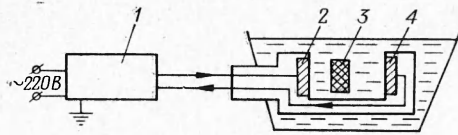


Рис. 1. Принципиальная схема установки для исследования проницаемости обугленных экранов.

1 — импульсный анализатор; 2 — испускающая пьезопластина; 3 — образец; 4 — принимающая пьезопластина.

капиллярами. Тогда проницаемость для этой идеализированной модели определяется по формуле Казени — Кармана [3]

$$K = \frac{\varepsilon^3}{5S_0^2(1 - \varepsilon^2)}, \quad (2)$$

причем, эффективную скорость распространения волн  $u_{\text{эф}}$ , геометрические характеристики  $l$ ,  $R$ ,

$L$ , параметры пористого тела и жидкости  $\rho_c$ ,  $\varepsilon$ ,  $F$ ,  $\nu$ ,  $\rho_{\text{ж}}$  можно определить.

Пусть функциональная зависимость между  $Da$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ;  $\widetilde{Re}$  в реальных образцах описывается следующей зависимостью:

$$Da = f(A_1; A_2; A_3; \widetilde{Re}), \quad (3)$$

а в эталонных выражениях (1) на основании метода относительного соответствия [7, 8] можно записать

$$f(A_1; A_2; A_3; \widetilde{Re}) = \frac{\Psi(A_1; A_2; A_3; \widetilde{Re})}{\Psi_0(A_1^0; A_2^0; A_3^0; \widetilde{Re}^0)} f_0(A_1^0; A_2^0; A_3^0; \widetilde{Re}^0). \quad (4)$$

Здесь  $\Psi_0$ ;  $f_0$  — начальные значения функций.

В качестве примера для иллюстрации предлагаемого метода было проведено исследование проницаемости обугленного слоя ТЗП на основе бутилкаучука, полученного в условиях абляции на установке [1, 9]. При этом, как показал специальный микроструктурный анализ среза обугленного слоя, микропоры данного ТЗП можно представить в виде цилиндрических капилляров [1]. На первом этапе исследования при непосредственном определении проницаемости были выбраны эталонные образцы, изготовленные в виде цилиндров из винипласта, органического стекла, гетинакса, текстолита с определенными по диаметру и длине капиллярами, в качестве же исследуемых материалов отбирались обугленные ТЗП такой же формы, что и эталонные.

Исследование с целью определения вида функции (1), проводилось на установке (рис. 1), представляющей модифицированный ультразвуковой импульсный анализатор скорости УЗАС-7 и двухщуповой датчик, использование которых позволило определить эффективную скорость распространения звука с частотой 100 кГц — 2 МГц в пределах 500—7000 м/с с погрешностью не более 0,5%.

Проведенные эксперименты позволили найти связь между проницаемостью  $K$  и пористостью  $\varepsilon$  исследуемого ТЗП в виде зависимости

$$K = d^2(0,101 + 0,193 \cdot \varepsilon) \cdot \varepsilon \cdot 10^{-3}, \quad (5)$$

которая дает возможность подойти к постановке задачи в общем виде и непосредственно к решению для конкретного материала.

#### Постановка и решение задачи

Пусть тело, выполненное из коксующего ТЗП на основе высокополимера, подвержено действию высокотемпературного газового потока. Предположим, что в уже образовавшемся достаточно плотном обугленном слое происходит фильтрация газообразного продукта из зоны термической деструкции в виде молекулярных соединений ( $\text{CH}_4$ ;  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и др.), претерпевающих термическое расщепление по мере их движения.

Тогда задача в самом общем виде сведется к решению следующей системы уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial (v_r c_i)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_i N_i^1 \right) &= - \frac{\partial}{\partial t} (n c_i), \\ v_r &= - \frac{K}{\mu} \frac{dp}{dx}, \quad \frac{\partial N_i}{\partial t} = f_i(N_i^0; N_i; c_i), \\ p &= \rho RT / \bar{M}, \quad n = \varepsilon + x \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}, \\ \varepsilon &= \varepsilon_{\text{нач}} - \frac{N}{\delta}, \quad N = \sum_i N_i, \quad \delta = \frac{\sum_i \delta_i}{i}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Здесь связь между проницаемостью  $K$  и пористостью  $\varepsilon$  выбрана в виде

$$K = (\alpha_1 \varepsilon + \alpha_2 \varepsilon^2) d^2, \quad (7)$$

где коэффициенты  $\alpha_1, \alpha_2$  определяются экспериментально по описанной выше методике.

Вводя безразмерные переменные

$$\begin{aligned} \tilde{c}_i &= \frac{c_i}{\rho_i}, \quad \tilde{N}_i = \frac{N_i}{\delta}, \quad \zeta = \frac{x}{l}, \quad \tau = \frac{t}{t_k}, \quad \tilde{K} = \frac{K}{l^2}, \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_0}, \quad u = \frac{v}{v_0}, \\ \beta &= \frac{RT_{\text{н}}}{E}, \quad \theta = E(T - T_{\text{н}}) / RT_{\text{н}} \end{aligned}$$

и собирая (6), (7) в одно уравнение для  $\tilde{N}$ , получим

$$\begin{aligned} \text{ch Da}^* \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[ g(\tilde{N}^0; \tilde{N}; \zeta; \tau) \frac{\partial \tilde{N}}{\partial \tau} \right] + \text{ch } \varphi(\tilde{N}^0; \tilde{N}; \zeta; \tau) \frac{\partial \tilde{N}}{\partial \tau} + \\ + \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \chi(\zeta; \tau) \frac{\partial \tilde{N}}{\partial \tau} \right] = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $\text{Da}^* = \frac{d^2}{l^2} \frac{\rho_0 \bar{g}}{\mu \tilde{k}_0}$ ;  $\text{ch} = k_0 t_k$ . Критерий  $\text{ch}$  — характерное безразмерное время процесса, а  $\text{Da}^*$  — модифицированный критерий Дарси. Уравнение (8) описывает характер «осаждения» газообразного продукта вследствие термического разложения в обугленном слое, при транспирации последнего по микропорам.

Решение полученного выше уравнения будем искать исходя из предположения, что в пористой зоне термически разлагаются только два вещества: метан и ацетилен, кинетика разложения которых известна [11]. Тогда уравнение примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \text{ch Da}^* \left[ - \tilde{K} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \zeta} \exp \left( \frac{-\theta}{1 + \beta \theta} \right) \frac{\partial \tilde{N}}{\partial \tau} \right] + \text{ch} \frac{\partial \tilde{N}}{\partial \tau} - \\ - \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \left( \varepsilon_{\text{нач}} - \tilde{N} - \zeta \frac{\partial \tilde{N}}{\partial \zeta} \right) \exp \left( \frac{-\theta}{1 + \beta \theta} \right) \frac{\partial \tilde{N}}{\partial \tau} \right] = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Оценка значений  $\text{ch} \sim 100$ ,  $\text{Da}^* \sim 500$  и учет порядка величин в квадратных скобках уравнения (9) позволили пренебречь последним членом и с учетом (6) записать

$$\frac{\partial^2 \tilde{N}}{\partial \zeta^2} + \gamma(\tilde{N}, \tau, \zeta) \frac{\partial \tilde{N}}{\partial \tau} = 0. \quad (10)$$

Условия однозначности для уравнения (10) взяты в виде

$$\left. \begin{aligned} \tilde{N}(0, \zeta) &= N_{\text{нач}}, \\ \tilde{N}(0, \tau) &= N_0(\tau), \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где  $\gamma(\tilde{N}, \zeta, \tau)$  — известная функция.

Решение задачи (10) — (11) ищем в виде ряда

$$\tilde{N}(\zeta, \tau) = \sum_j^n \zeta^j N_j(\tau), \quad (12)$$

ограничиваясь пятым членом в разложении (12). Подстановка результатов решения уравнения (10) в выражение для распределения давления по обугленному слою по [2]

$$p^2(x, t) = p_0^2(t) + 2R \int_0^x \frac{\mu G_r T}{MK} dx$$

описывает поведение профиля давления газообразных продуктов термодеструкции ТЗП в обугленном слое с учетом крекинг-процесса. Поле температур по обугленному слою находилось из специально поставленного эксперимента с погрешностью 10%.

На рис. 2 представлены расчетные кривые распределения давления по обугленному слою ТЗП на основе бутылкаучука, работающего в условиях высокотемпературного ( $T_e = 2700^\circ \text{K}$ ) высокоскоростного ( $v_e = 77 \text{ м/с}$ ) газового потока, полученные из решения рассмотренной выше задачи. Значения давления  $p_0(x=0)$  под обугленным слоем находились по [1] в предположении радикального механизма термической деструкции и наличия химического равновесия между реакциями полимеризации и деполимеризации. Сопоставление прочностных характеристик обугленного слоя и поведение профиля давления в нем дает возможность установить начало наиболее интенсивного механического разрушения. Расчеты, приведенные для ТЗП на основе бутылкаучука, работающего в условиях, описанных выше, показали, что такой процесс должен произойти на 25—27 секунде.

Сравнение полученных данных с экспериментальной кривой рис. 3 по массовой скорости абляции ТЗП показывает на удовлетворительное совпадение результатов. Некоторое расхождение по времени начала

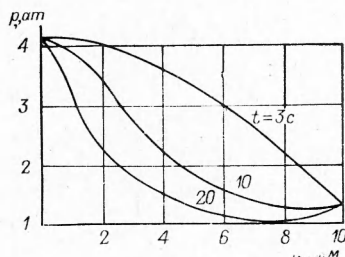


Рис. 2. Распределение давления по обугленному слою ТЗП на основе бутылкаучука.

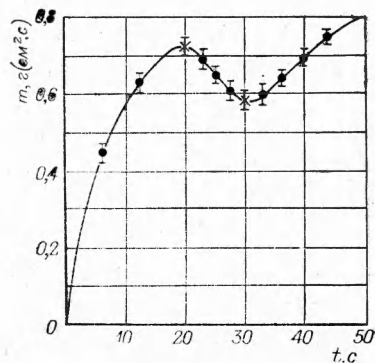


Рис. 3. Экспериментальные данные по массовой скорости абляции для ТЗП на основе бутылкаучука.

