

ВЛИЯНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ФЕНОЛЬНОГО УГЛЕПЛАСТИКА
НА НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ТЕПЛО- И МАССООБМЕН
ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕСТРУКЦИИ В ПОТОКЕ ГАЗА

УДК 536.46

В. И. Зинченко, В. В. Несмелов, А. С. Якимов, Г. Ф. Костин

НИИ прикладной математики и механики при ТГУ, 634050 Томск

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование характеристик нестационарного тепло- и массообмена углепластика на основе фенольного связующего в потоке инертного газа. Изучено влияние плотности коксового остатка, темпа нагрева и способов учета изменения теплофизических характеристик материала на температурные поля и величины термодимического разрушения. Показано, что при возрастании конвективных тепловых потоков и температуры торможения газа необходимо учитывать зависимость теплофизических характеристик материала от темпа нагрева. Предложен способ этого учета.

Наличие высоких температур и скоростей нагрева, характерных для условий эксплуатации разрушающихся теплозащитных покрытий (ТЗП), вызывает необходимость учитывать изменение физико-химических свойств материала при математическом моделировании прогрева и разрушения. Смещение зон протекания физико-химических превращений в высокотемпературную область с увеличением темпа нагрева приводит к неоднозначности в выборе значений коэффициентов теплопроводности λ_s и теплоемкости $c_{p,s}$ при заданной температуре T_s [1]. Величина такого смещения определяется кинетикой процесса деструкции и внешними условиями теплового воздействия.

В то же время, основное влияние на величины λ_s , $c_{p,s}$ оказывает плотность ρ_s материала, зависящая от изменения структуры и химического состава материала при температуре отжига T_s . Эмпирические данные по зависимостям $\lambda_s(T_s)$ и $c_{p,s}(T_s)$, полученные при различных скоростях нагрева, обобщены в виде универсальных зависимостей $\lambda_s(\rho_s)$ и $c_{p,s}(\rho_s)$ (рис. 1) [2]. Это позволяет определять λ_s и $c_{p,s}$ по величине текущей плотности ρ_s , рассчитываемой из уравнения химической кинетики

$$\frac{d\rho_s}{dt} = -k_0(\rho_s - \rho_k)^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right), \quad (1)$$

и тем самым учитывать влияние темпа нагрева на теплофизические характеристики, а следовательно, и на толщины прогретого и прококсированного слоев и унос массы ТЗП (здесь k_0 , E , n — предэкспонент, энергия активации, порядок реакции термического разложения полимерного связующего, R — универсальная газовая постоянная, ρ_k — плотность коксового остатка, t — время). На рис. 1 также приведены зависимости $\lambda_s(T_s)$, $c_{p,s}(T_s)$, не учитывающие влияния темпа нагрева [3].

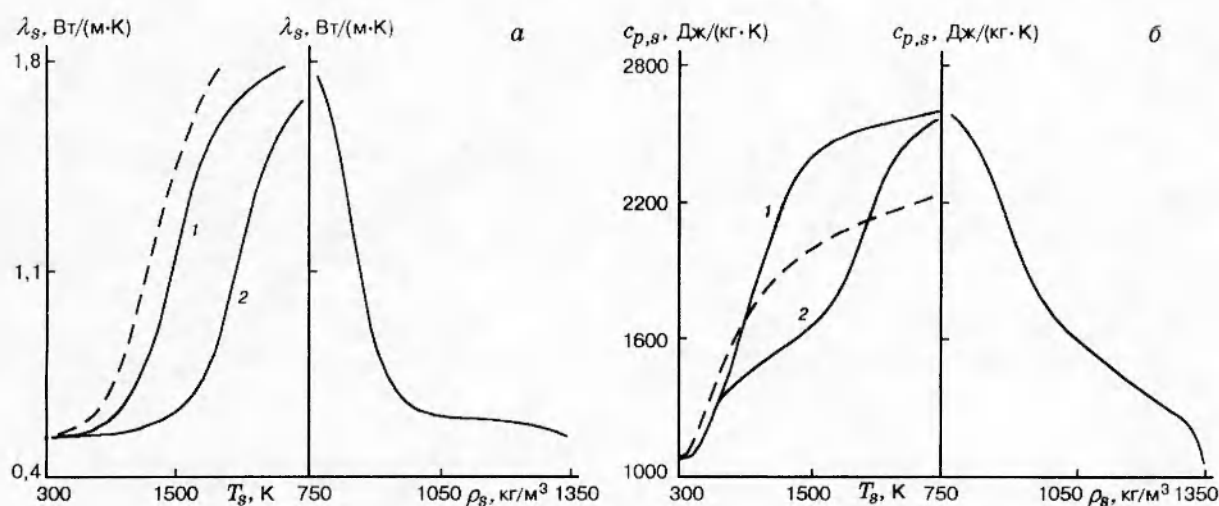


Рис. 1. Зависимости коэффициентов теплопроводности (а) и теплоемкости (б) от температуры и плотности углепластика:

сплошные линии — эксперимент: 1 — скорость нагрева ~ 1 К/с, 2 — 150 К/с; штриховые — обычно используемые зависимости $\lambda_s(T_s)$, $c_{p,s}(T_s)$

Плотность кокса ρ_k , как правило, принимается постоянной и соответствует конечному состоянию материала при линейном темпе нагрева до температур ~ 1000 К [4]. Следует отметить, что ρ_k является функцией температуры T_s [1]. Это обусловлено многостадийностью физико-химических превращений и их релаксационным характером (стремлением процесса к завершению при заданном уровне температур). Количество стадий и характер их протекания зависят от многих факторов, основными из которых являются химическое строение полимера и условия термического воздействия [5]. При этом тепловые эффекты протекающих процессов могут полностью или частично накладываться либо взаимно погашаться [6]. Природа и механизм этих процессов, а также температурные интервалы их протекания зачастую неизвестны, но каждый из них вносит свой вклад в формирование коксового остатка. Таким образом, каждому значению температуры T_s должно соответствовать собственное значение ρ_k , характеризующее предельное состояние материала при данной температуре. По этой причине при описании процесса пиролиза полимера одной брутто-реакцией с эффективными значениями термокинетических констант E , k_0 , n и теплового эффекта Q необходимо использовать зависимость $\rho_k(T_s)$. Это позволяет учесть вклад отдельных стадий в характеристики уноса массы и тепловое состояние ТЗП в исследуемом температурном диапазоне.

Цель настоящей работы — проанализировать влияние изменения теплофизических характеристик и величины плотности коксового остатка на унос массы, профили температур и толщину коксового слоя при различных условиях теплового воздействия на композиционный материал, состоящий из углеродного волокна и фенолформальдегидной смолы (массовое содержание связующего $\sim 42\%$). Термогравиметрические исследования, проведенные в [4], показали, что после термического разложения фенольного углепластика $\sim 50\%$ массы полимерного связующего образуют совместно с углеродным наполнителем коксовый остаток материала. Следовательно, для исследуемой композиции с начальной плотностью $\rho_n = 1350$ кг/м³ значение плотности кокса при разложении смолы должно

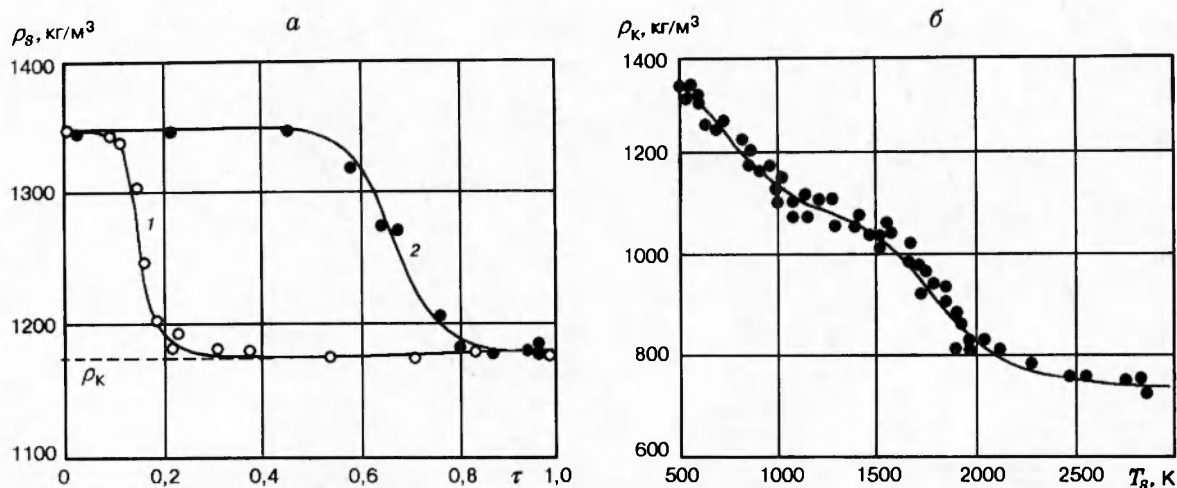


Рис. 2. Изменение плотности материала при нагреве до $T_s = 900$ К с последующей термостабилизацией образца (а) и зависимость плотности коксового остатка от температуры отжига (б):

$dT_s/dt = 50$ (1) и 10 К/с (2); $t_0 = 80$ с

составлять $\rho_k = 1067$ кг/м³.

Для проверки этого предположения и определения зависимости $\rho_k(T_s)$ по методике [2] были проведены специальные исследования. Образцы из углепластика разогревали в атмосфере инертного газа (азот) до заданной температуры T_s и выдерживали при этой температуре до полного прекращения потери массы. Затем измеряли массу образцов, их линейные размеры, по которым рассчитывали плотность коксового остатка. В каждом последующем опыте уровень температуры разложения повышался.

Следует отметить, что условия нагрева до момента достижения температуры термостабилизации T_s не оказывают существенного влияния на конечное значение величины ρ_k . На рис. 2,а показаны зависимости текущей плотности материала ρ_s от времени $\tau = t/t_0$ (t — текущее время, t_0 — максимальное время отжига) при различных условиях нагрева до температуры $T_s = 900$ К с последующей термостабилизацией. Видно, что независимо от скорости нагрева величина ρ_s стремится к своему предельному значению $\rho_k \approx 1180$ кг/м³, определяемому температурой термостабилизации.

Зависимость плотности коксового остатка углепластика от температуры отжига приведена на рис. 2,б. Как видно из рисунка, кривая $\rho_k(T_s)$ имеет две точки перегиба — при $T_s \sim 1300$ и 1850 К, что свидетельствует о сильном влиянии на величину ρ_k вторичных процессов в высокотемпературной области, являющихся следствием термического разложения связующего. При этом в области температур $T_s \sim 2500 \div 2900$ К значение ρ_k составляет $\sim 720 \div 750$ кг/м³, что оказывает непосредственное влияние на коэффициент температуропроводности $a_s = \lambda_s / \rho_s c_{p,s}$ материала, а следовательно, и на толщины прогретого и прококсованного слоев в условиях взаимодействия с высокоэнтальпийным газовым потоком. Таким образом, для реализации предлагаемого метода, учитывающего влияние скорости нагрева и температуры на параметры λ_s , $c_{p,s}$, ρ_k , и сравнения с результатами традиционного подхода получен полный набор необходимых данных, характеризующих свойства материала.

При использовании общепринятых допущений математическая модель сводилась к решению системы уравнений химической кинетики (1) и сохранения энергии для тела, состоящего из слоя ТЗП на подложке из инертного материала (асбоцемент):

$$\rho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} + c_{p,\Gamma} G \frac{\partial T_s}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y} \right) + Q \frac{d\rho_s}{dt}, \quad (2)$$

$$\rho_n c_{p,n} \frac{\partial T_n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_n \frac{\partial T_n}{\partial y} \right) \quad (3)$$

с начальными и граничными условиями:

$$T_s|_{t=0} = T_n|_{t=0} = T_n, \quad \rho_s|_{t=0} = \rho_n, \quad (4)$$

$$q_w - (\rho v)_w (h_w - h_w^{(1)}) + A_{\text{эф}} \sigma (T_e^4 - T_w^4) = -\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y} \Big|_{y=0}, \quad (5)$$

$$I_{j,w} + (\rho v)_w c_{j,w} = (\rho v)_w c_{j,w}^{(1)}, \quad j = \overline{1, N}, \quad (6)$$

$$\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y} \Big|_{y=l_1-0} = \lambda_n \frac{\partial T_n}{\partial y} \Big|_{y=l_1+0}, \quad T_s \Big|_{y=l_1-0} = T_n \Big|_{y=l_1+0}, \quad (7)$$

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

$$G = \int_y^{l_1} \left(\frac{d\rho_s}{dt} \right) dy, \quad (\rho v)_w = -G_w, \quad h_w = \sum_{j=1}^N h_j c_{j,w}, \quad I_{j,w} = \beta_j (c_{j,w} - c_{j,e}),$$

$$\beta = \beta_j = \alpha / c_p, \quad \gamma = 0,2(m_e/m_w)^{0,35}, \quad m_w^{-1} = \sum_{j=1}^N c_{j,w}/m_j,$$

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

В уравнениях (2)–(8) использованы (кроме описанных выше) следующие обозначения: y — пространственная координата, направленная от поверхности в глубину тела; h — энтальпия; G — массовый расход продуктов разложения связующего (газообразных); $(\rho v)_w$ — скорость уноса массы за счет пиролиза смолы; q_w — конвективный тепловой поток из газовой фазы; β — коэффициент массообмена; $(\alpha/c_p)_0$ — коэффициент теплообмена при отсутствии вдува в пограничный слой; $c_{j,w}$ — массовая концентрация компонентов на границе раздела сред; Q — тепловой эффект пиролиза смолы; $A_{\text{эф}}$ — приведенный коэффициент излучательной способности; σ — постоянная Стефана — Больцмана; l_1, l_2 — толщины ТЗП и подложки; m_j — молекулярная масса j -го компонента. Индексы: w обозначает величины на границе раздела сред; n — начальные значения величин; s — величины, относящиеся к ТЗП; n — величины для материала подложки; e — параметры на внешней границе пограничного слоя; Γ — параметры газа; (1) — характеристики вдуваемого газа со стороны углепластика, 1 — характеристики ТЗП, 2 — подложки.

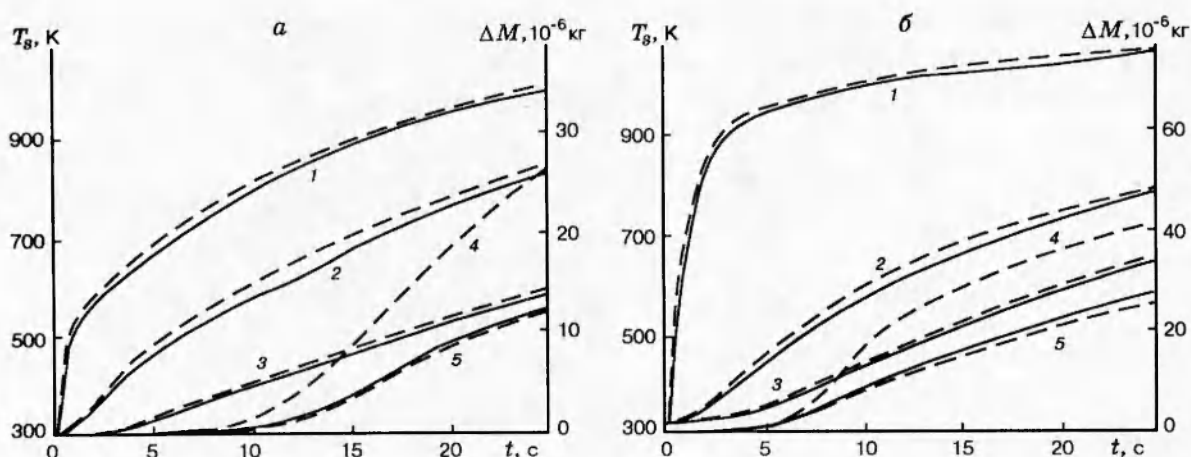


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные зависимости от времени температур на различных расстояниях от нагреваемой поверхности (1–3) и уноса массы углепластика (4, 5) при обтекании потоком азота:

a — $h_{e,0} = 1,25 \cdot 10^6$ Дж/кг, $(\alpha/c_p)_0 = 0,1$ кг/(м² · с); *y*, мм: 1 — 0, 2 — 0,85, 3 — 2,75; *b* — $h_{e,0} = 1,2 \cdot 10^6$ Дж/кг, $(\alpha/c_p)_0 = 0,68$ кг/(м² · с); *y*, мм: 1 — 0, 2 — 1,9, 3 — 3,1; сплошные линии — эксперимент; штриховые — расчет

При численном интегрировании краевой задачи (1)–(8) с помощью итерационно-интерполяционного метода [7] использовались следующие данные: $E = 83000$ Дж/моль; $k_0 = 3,15 \cdot 10^4$ с⁻¹; $Q = 3,35 \cdot 10^5$ Дж/кг; $n = 1$; $\rho_n = 1350$ кг/м³; $\rho_p = 1800$ кг/м³; $\lambda_n = 0,349$ Вт/(м · К); $c_{p,n} = 837$ Дж/(кг · К); $R = 8,31$ Дж/(моль · К); $A_{эф} = 0,9$. Состав вдуваемых газов $c_{j,w}^{(1)}$ отождествлялся с вдувом компонентов из [8]; E , k_0 , Q , n взяты из [2, 4], λ_n , ρ_n , $c_{p,n}$ — из [9].

Для анализа влияния изменения физико-химических свойств материала на температурные поля и унос массы проведены четыре варианта расчетов, в каждом из которых использован следующий набор параметров:

- 1) $\lambda_s = \lambda_s(T_s)$, $c_{p,s} = c_{p,s}(T_s)$, $\rho_k = 1067$ кг/м³ = const;
 - 2) $\lambda_s = \lambda_s(\rho_s)$, $c_{p,s} = c_{p,s}(\rho_s)$, $\rho_k = 1067$ кг/м³ = const;
 - 3) $\lambda_s = \lambda_s(T_s)$, $c_{p,s} = c_{p,s}(T_s)$, $\rho_k = \rho_k(T_s)$;
 - 4) $\lambda_s = \lambda_s(\rho_s)$, $c_{p,s} = c_{p,s}(\rho_s)$, $\rho_k = \rho_k(T_s)$.
- (9)

Результаты численного решения задачи сопоставляли с данными эксперимента, в котором по методике, описанной в [10], были проведены измерения температурных полей и уноса массы образцов теплозащитного материала, подвергнутых одностороннему нагреву в потоке инертного газа (азот) при различных тепловых нагрузках. Экспериментальные и расчетные зависимости от времени температур T_s на различных расстояниях *y* от нагреваемой поверхности образца и уноса массы $\Delta M = (M_n - M)$, где M_n , M — начальная и текущая масса образца, показаны на рис. 3. Следует отметить, что при заданных условиях теплового воздействия рассогласование между зависимостями $T_s(y, t)$, $\Delta M(t)$ для вариантов расчета 1 и 2 оказалось незначительным (не более $\sim 1 \div 3$ %). То же самое наблюдалось для вариантов 3 и 4. По этой причине на рис. 3 приведены лишь данные для вариантов

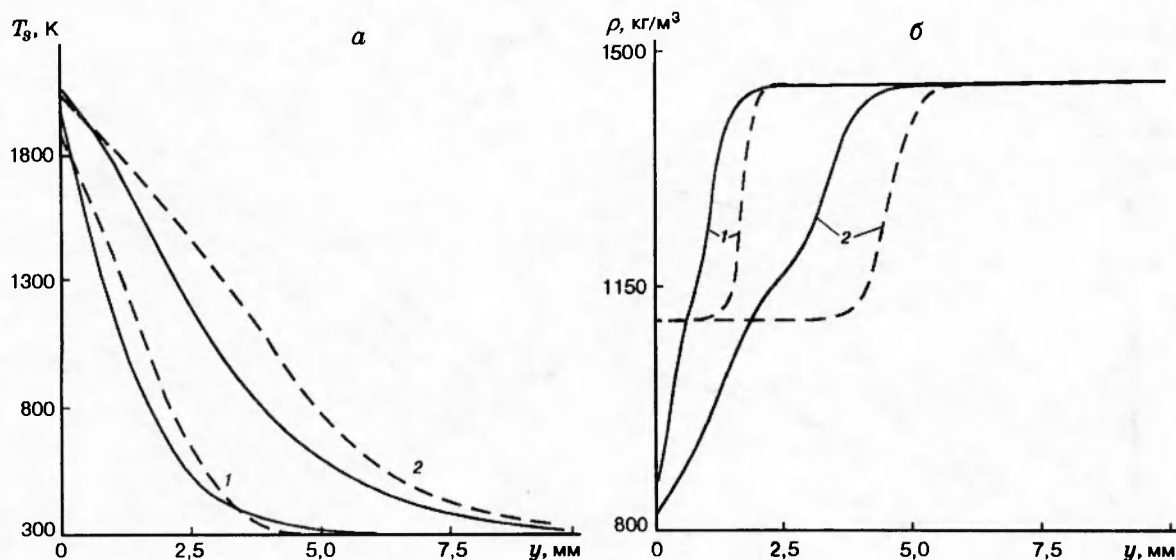


Рис. 4. Профили температур (а) и распределение плотности (б) по сечению ТЗП в различные моменты времени:

t, c : 1 — 4, 2 — 20; сплошные линии — расчет при $\lambda_s = \lambda_s(\rho_s)$, $c_{p,s} = c_{p,s}(\rho_s)$, $\rho_k = \rho_k(T_s)$, штриховые — расчет при $\lambda_s = \lambda_s(T_s)$, $c_{p,s} = c_{p,s}(T_s)$, $\rho_k = 1067 \text{ кг/м}^3$

расчета 1 и 4. Как видно из рис. 3, основное влияние на унос массы оказывает способ задания функциональной зависимости $\rho_k(T_s)$.

Задание постоянной величины $\rho_k = 1067 \text{ кг/м}^3$, как и следовало ожидать, дает существенно завышенные значения уноса массы (кривые 4) по сравнению с результатами расчета (кривые 5), где использована зависимость $\rho_k(T_s)$, представленная на рис. 2. Особенно заметно это проявляется при низких тепловых нагрузках (см. рис. 3, а), когда после двадцатой секунды расчетные значения ΔM различаются более чем в два раза. Однако вследствие малых массовых скоростей уноса их влияние на температурные поля незначительно (различие в полях температуры не превышает графической погрешности).

В то же время способ задания теплофизических характеристик при температурах прогрева $T_s < 1100 \text{ К}$ мало влияет не только на температурные профили, но и на выход газообразных продуктов разложения. Действительно, как следует из данных рис. 1, при $T_s \sim 1100 \text{ К}$ изменение параметров $\lambda_s(\rho_s)$ и $c_{p,s}(\rho_s)$ незначительно и, следовательно, не может оказать сильного влияния на глубину прогрева и ширину зоны реакции. Об этом же свидетельствуют расчеты профилей плотности материала по толщине образца. За время эксперимента снижение плотности углепластика в приповерхностном слое не превышает $\sim 12\%$ ($\sim 1200 \text{ кг/м}^3$) и, как видно из рис. 1, не оказывает значительного влияния на параметры $\lambda_s, c_{p,s}$. Из рис. 1 также следует, что изменения теплофизических свойств разлагающегося ТЗП будут играть заметную роль лишь при достижении плотностей $\rho_s < 1060 \text{ кг/м}^3$, когда наблюдается резкое увеличение величины λ_s .

С целью проверки этого предположения для вариантов (9) проведены расчеты температурных полей, уноса массы и распределения плотности по толщине ТЗП при более высоких значениях параметров набегающего потока газа $(\alpha/c_p)_0 = 2,0 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$; $h_e = 3 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$, что дало возможность проанализировать влияние температурных зависимостей $\lambda_s, c_{p,s}, \rho_k$ на характеристики тепло- и массообмена при повышенных темпе-

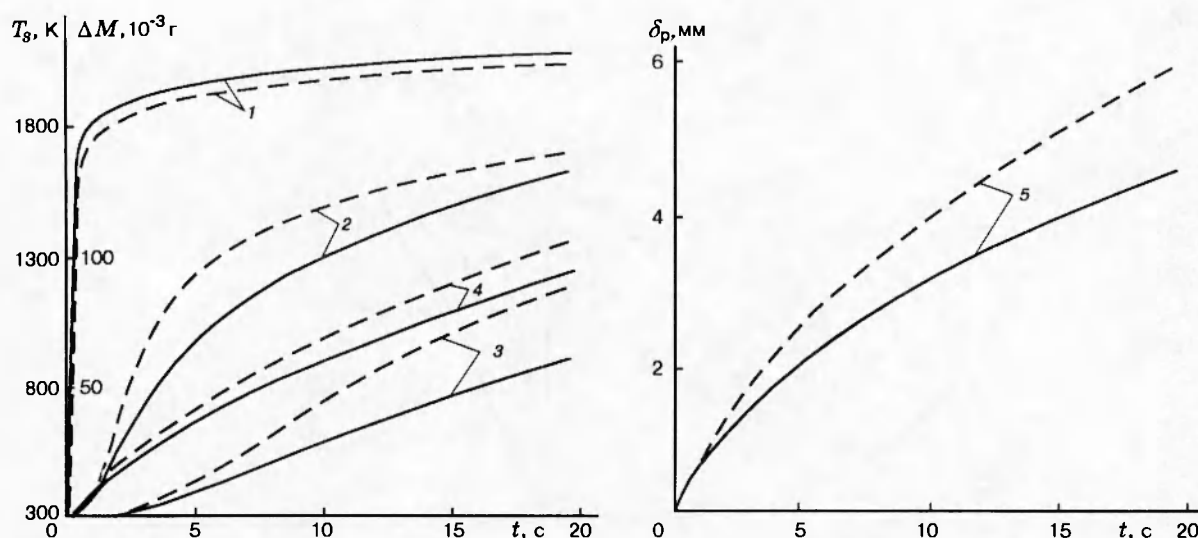


Рис. 5. Зависимости температур T_s на различной глубине y от нагреваемой поверхности ТЗП (1–3), уноса массы (4) и положения границы зоны разложения δ_p (5) от времени:

сплошные линии — расчет при $\lambda_s = \lambda_s(\rho_s)$, $c_{p,s} = c_{p,s}(\rho_s)$, $\rho_k = \rho_k(T_s)$; штриховые — расчет при $\lambda_s = \lambda_s(T_s)$, $c_{p,s} = c_{p,s}(T_s)$, $\rho_k = 1067 \text{ кг/м}^3$; y , мм: 1 — 0, 2 — 1,55, 3 — 3,55, 4 — $\Delta M(t)$

ратурах. Результаты расчетов приведены на рис. 4, 5. Сопоставление полученных данных показывает, что при высокотемпературном режиме пиролиза наблюдается значительное рассогласование между профилями температур и плотностей по толщине ТЗП (см. рис. 4), а также уносом массы для вариантов расчета 1 и 4 из (9) (см. рис. 5). Использование зависимостей $\lambda_s(T_s)$ и $c_{p,s}(T_s)$, не учитывающих влияния темпа нагрева, приводит к завышению коэффициента температуропроводности a_s и, следовательно, к возрастанию расчетной толщины реагирующего слоя. Так, например, для $T_s \approx 1800 \text{ К}$ по данным рис. 1 (штриховые кривые) имеем $a_{s,1} = 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для оценки значения a_s по кривым $\lambda_s(\rho_s)$, $c_{p,s}(\rho_s)$ воспользуемся данными рис. 4 и 1. Из рис. 4 следует, что при $T_s \sim 1800 \text{ К}$ плотность материала ρ_s составляет $\sim 930 \text{ кг/м}^3$. Далее из рис. 1 находим коэффициент теплопроводности $\lambda_s \sim 0,73 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ и удельную теплоемкость $c_{p,s} \sim 1900 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ прореагировавшего слоя материала, что позволяет оценить температуропроводность материала: $a_{s,2} \sim 4,13 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. Таким образом, использование двух различных методов определения теплофизических характеристик теплозащитного материала (без учета и с учетом влияния темпа нагрева) приводит к существенным различиям при определении расчетных глубин прогрева (δ_T), разложения (δ_p) и коксования (δ_k) ТЗП. Действительно, полагая, что толщина прогретого слоя $\delta_T \sim \sqrt{a_s t}$ [1], получим $\delta_{T,1}/\delta_{T,2} \sim 1,36$, т. е. традиционный метод, не учитывающий влияния темпа нагрева на λ_s , $c_{p,s}$, приводит к завышению расчетной глубины изотермы $T_s \sim 1800 \text{ К}$ на $\sim 36\%$. Следует отметить, что ошибка в определении δ_T , δ_p и δ_k не постоянна, а зависит от условий внешнего теплового воздействия (режима прогрева), времени отжига материала, а также от значений температур начала $T_{н,р}$ и завершения $T_{кон}$ реакции пиролиза.

На рис. 5 приведены значения величины δ_p (определяющей положение границы зоны разложения, где $(\rho_n - \rho_s) = 0,1 \text{ кг/м}^3$), рассчитанные описанными выше методами при

режиме нагрева, задаваемом параметрами набегающего потока газа: $(\alpha/c_p)_0 = 2,0 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$; $h_e = 3 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$. Как видно из рисунка, в начальные моменты времени ($t \approx 3 \text{ с}$), когда температура прогрева низка и толщина прогретого слоя незначительна, рассогласование между кривыми мало. С течением времени различие возрастает и при $t \approx 24 \text{ с}$ достигает $\sim 28 \%$.

Сравнение результатов расчетов по вариантам 1 и 3, 2 и 4 из (9) показало, что при значительных тепловых нагрузках влияние способа задания функциональной зависимости $\rho_k(T_s)$ незначительно сказывается на величине уноса массы. Это позволяет использовать предельное значение $\rho_k = 1067 \text{ кг/м}^3 = \text{const}$ для оценок уноса массы, несмотря на качественное отличие профилей плотности в материале ТЗП.

Таким образом, при прогнозировании работоспособности ТЗП в высокоэнтальпийных газовых потоках важное значение имеет точность определения теплофизических характеристик и плотности коксового остатка. При этом для температур торможения потока $\leq 1000 \text{ К}$ способ задания теплофизических характеристик слабо сказывается на температурных полях и величине разрушения, хотя последняя сильно зависит от плотности коксового остатка. При возрастании тепловых потоков и температур ТЗП ($T_s > 1100 \text{ К}$) необходимо учитывать влияние темпа нагрева на теплофизические характеристики. В этом случае удобно использовать их представление в зависимости от текущей плотности материала. В то же время для таких условий ослабевает влияние способа задания плотности коксового остатка на характеристики разрушения.

Результаты сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей уноса массы и температур от времени подтверждают правомерность принятого подхода к исследованию и прогнозированию теплового состояния разрушающихся ТЗП при обтекании высокоэнтальпийными газовыми потоками.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-01-00964).

ЛИТЕРАТУРА

1. Полежаев Ю. В., Юревич Ф. Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976.
2. Несмелов В. В. Влияние темпа нагрева на характеристики теплопереноса при термической деструкции фенольного углепластика // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 6. С. 53–58.
3. Зинченко В. И., Костин Г. Ф., Якимов А. С. Расчет характеристик теплообмена при разрушении теплозащитного материала // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 76–84.
4. Шнайдер, Долтон, Рид. Механическая эрозия обугливающегося материала при наземных испытаниях и в условиях спуска в атмосферу // Ракет. техника и космонавтика. 1968. Т. 6, № 1. С. 76–87.
5. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
6. Шленский О. Ф. Тепловые свойства стеклопластиков. М.: Химия, 1973.
7. Гришин А. М., Берцун В. Н., Зинченко В. И. Итерационно-интерполяционный метод и его приложения. Томск: Изд-во ТГУ, 1981.

8. **Эприл, Пайк, Валле.** Моделирование течения реагирующего газа в слое кокса теплозащитного покрытия // Ракет. техника и космонавтика. 1971. Т. 9, № 6. С. 148–156.
9. **Пехович А. И., Жидких В. М.** Расчеты теплового режима твердых тел. Л.: Энергия, 1976.
10. **Зинченко В. И., Несмелов В. В., Якимов А. С.** Исследование термохимического разрушения углефенольного композиционного материала в потоке высокотемпературного газа // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 1. С. 80–88.

*Поступила в редакцию 27/IX 1995 г.,
в окончательном варианте — 6/V 1997 г.*
