

УДК 539.6.01:536.24

ТЕПЛО- И МАССООБМЕН НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГАЗОВОМ ПОТОКЕ

В. В. ГОРСКИЙ, Ю. В. ПОЛЕЖАЕВ

(Москва)

Рассмотрено взаимное влияние процессов испарения и горения при разрушении стеклографитовых материалов в гиперзвуковом потоке газа. Показана возможность появления неоднозначной зависимости скорости испарения от температуры нагреваемой поверхности. Установлено влияние состава материала на основные характеристики процесса его разрушения.

1. Основные закономерности разрушения стеклографитовых материалов. Постановка задачи и основные особенности процесса разрушения стеклообразных материалов в высокотемпературном потоке воздуха описаны в работах [1-3]. Данная работа является дальнейшим развитием указанных работ, прежде всего рассматривается диапазон больших скоростей разрушения, когда влияние химического состава материала на интенсивность тепло- и массообмена в пограничном слое становится существенным. При этом сначала ограничимся случаем разрушения неоплавляющихся стеклообразных материалов в потоке воздуха.

По аналогии с работой [4] примем, что нагретый поверхностный слой композиционного материала на основе стекла и органического связующего содержит следующие компоненты: двуокись кремния, свободный углерод, газообразные продукты разложения связующего (в основном это окись углерода и молекулярный водород). Весовое содержание химического элемента или компоненты в исходном материале обозначим через φ . Кислород содержится как в молекуле стекла, так и в полимерных цепочках связующего. Однако для выделения роли испарения стекла в общем механизме разрушения удобнее разделить его содержание в стекле и связующем. Заметим, что во многих смолах, используемых в качестве связующих, содержание кислорода φ_0 так мало, что им можно пренебречь. В частности, стеклопластик на фенольноформальдегидном связующем имеет приблизительно следующий весовой состав [5]:

$$\varphi_{SiO_2} = 0.7, \quad \varphi_C = 0.23, \quad \varphi_H = 0.02, \quad \varphi_0 = 0.05$$

Все численные примеры данной работы будут основываться именно на этих цифровых данных.

Через поверхность тела в пограничный слой в процессе разрушения стеклопластика поступают три типа газообразных компонент:

- 1) летучие продукты термического разложения связующего;
- 2) испарившиеся молекулы стекла;
- 3) продукты горения твердого углерода — кокса, являющегося вторичным продуктом термического разложения фенольноформальдегидных и некоторых других типов связующих.

Взаимодействие двух последних типов газообразных компонент и определяет своеобразие тепло- и массообмена на поверхности стеклографитовых материалов.

Следует заметить, что в газообразном пограничном слое над разрушающейся поверхностью может быть до 50 различных компонент. Однако влияние многих из них на суммарные параметры разрушения такие, как тепловой эффект физико-химических превращений ΔQ_2 или скорость уноса массы G_w , оказывается достаточно слабым, поэтому правильный выбор модели процесса и расчетной схемы является весьма важной задачей.

При наличии в материале нескольких компонент скорость разрушения каждой оказывается взаимосвязанной с остальными и с суммарной скоростью уноса массы G_w . Учитывая весовое превосходство двуокиси кремния, будем считать эту компоненту определяющей. Тогда по достижении квазистационарного режима разрушения суммарная скорость уноса массы

G_w должна быть пропорциональной скорости испарения стекла G_{SiO_2}

$$G_w = G_{SiO_2} / \varphi_{SiO_2} \quad (1.1)$$

Примем, что процесс испарения стекла может быть описан с помощью уравнения неравновесной сублимации Герца — Кнудсена — Ленгмюра [6]

$$G_{SiO_2} = a \frac{p_{SiO_2}^* - p_{SiO_2}}{\sqrt{2\pi RT_w / M_{SiO_2}}} \quad (1.2)$$

где p_{SiO_2} и $p_{SiO_2}^*$ — парциальное давление и давление насыщенных паров двуокиси кремния, a — коэффициент испарения (аккомодации), учитывающий также и долю поверхности, занятую стеклом, R — универсальная газовая постоянная, T_w — температура поверхности, M — молекулярная масса.

Давление насыщенных паров $p_{SiO_2}^*$ является известной термодинамической функцией температуры поверхности T_w , а парциальное давление p_{SiO_2} зависит от всей совокупности физико-химических процессов в пограничном слое: от интенсивности диффузии (массообмена) поперек пограничного слоя, наличия кремний- и кислородсодержащих компонент, скорости испарения и т. д. Эти взаимосвязи даже применительно к однородному кварцевому стеклу достаточно сложны [2], а на поверхности углесодержащих стеклопластиков они могут явиться причиной многих неожиданных явлений, например неоднозначной зависимости скорости испарения от температуры.

Обозначив через β коэффициент массообмена, выпишем баланс массы элемента кремния на разрушающейся поверхности

$$(\beta + G_w) G_{Si}^+ = G_w \varphi_{SiO_2} M_{Si} / M_{SiO_2} \quad (1.3)$$

Здесь массовая концентрация элемента кремния учитывает все многообразие компонент, в которых содержится этот элемент, а именно: двуокись и окись кремния, кремний, различные его карбиды и нитриды и т. д. Поэтому если термодинамические условия в газообразном пограничном слое благоприятствуют химическому взаимодействию молекул стекла с присутствующими там компонентами, то расчет скорости испарения с помощью соотношений (1.2) и (1.3) требует знания всего состава газа.

Термодинамический анализ. Рассмотрим главные из этих реакций и определим возможность их прохождения при разрушении материалов рассматриваемого класса. Необходимые для этого термодинамические данные приведены на фиг. 1 [7], где через $K_{p, i}$ обозначены следующие константы равновесия химических реакций:

$$\begin{aligned} k_{p, 1} &= P_{Si_2C} P_{CO}^2 P_{SiO}^{-2} (P_C = P_C^*), & k_{p, 2} &= P_{SiO} P_{O_2}^{0.5} P_{SiO_2}^{-1} \\ k_{p, 3} &= P_{Si_2} P_C^* P_{Si}^{-2} P_C^{-1}, & k_{p, 4} &= P_{SiH} P_{Si}^{-1} P_{H_2}^{0.5} \\ k_{p, 5} &= P_{SiO_2} P_{SiO}^{-1} P_{CO} P_{CO_2}^{-1}, & k_{p, 6} &= P_{Si_2C} P_{Si_2C}^{-1} P_{SiO} P_{CO}^{-1} \\ k_{p, 7} &= P_{CN} P_{CO}^{-1} P_{N_2}^{0.5} P_{SiO} P_{Si}^{-1}, & k_{p, 8} &= P_{Si_2}^2 P_{Si}^{-1} P_{Si_2C}^{-1} P_{CO} P_{SiO}^{-1} \\ k_{p, 9} &= P_{SiC} P_{Si}^{-1} P_C^* P_C^{-1}, & k_{p, 10} &= P_{SiN} P_{Si}^{-1} P_{N_2}^{0.5} \\ k_{p, 11} &= P_{Si} P_{O_2}^{0.5} P_{SiO}^{-1}, & k_{p, 12} &= P_{Si} P_{SiO}^{-1} P_{CO_2} P_{CO}^{-1} \\ k_{p, 13} &= P_{Si} P_{SiO_2} P_{SiO}^{-2}, & k_{p, 14} &= P_{OH} P_H P_{H_2O}^{-1}, & k_{p, 15} &= P_{SiO_2}^* \\ k_{p, 16} &= P_{C_2H} P_{H_2}^{0.5} P_{C_2H_2}^{-1}, & k_{p, 17} &= P_{H_2} P_{H_2O}^{-1} P_{CO_2} P_{CO}^{-1} \\ k_{p, 18} &= P_{C_2H_2} P_{CO}^{-1} P_{H_2}^* P_C^{-1} P_{SiO} P_{Si}^{-1}, & k_{p, 19} &= P_{HCN} P_{C_2H_2}^{-1} P_C^{* -1} P_{H_2}^{0.5} P_{N_2}^{-0.5} \end{aligned}$$

Здесь и в дальнейшем k_p измеряется в барах, T в $^{\circ}\text{K}$, номер кривой соответствует номеру константы равновесия.

Испарившаяся молекула двуокиси кремния стремится диссоциировать на окись кремния и свободный кислород

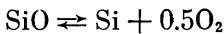


Равновесную степень протекания этой реакции можно рассчитать с помощью закона действующих масс

$$p_{\text{SiO}}/p_{\text{SiO}_2} = k_{p,2} p_{\text{O}_2}^{-0.5} \quad (1.5)$$

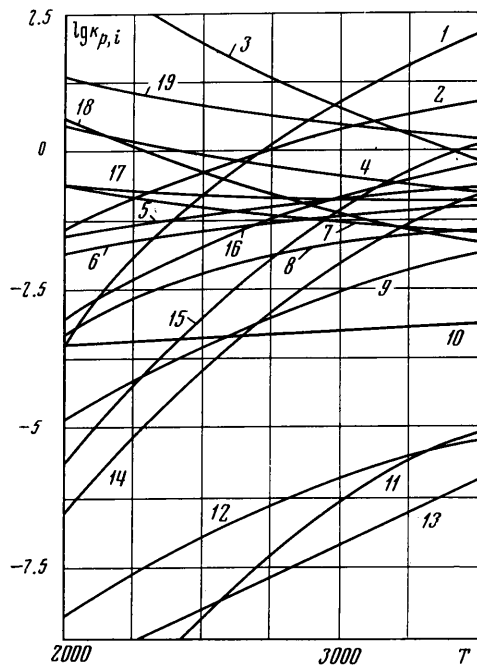
Если бы парциальное давление кислорода было известно, то степень диссоциации SiO_2 являлась бы функцией только температуры поверхности и определялась с помощью термодинамических таблиц (кривая 2 на фиг. 1). В широком интервале температур степень диссоциации молекул стекла превышает единицу даже при $p_{\text{O}_2} = 1$ бар, а с уменьшением последнего возрастает пропорционально $p_{\text{O}_2}^{-0.5}$. Поэтому ясно, что рассматриваемая реакция играет важную роль в механизме разрушения материала.

Сложнее обстоит дело с другими реакциями, затрагивающими кремний. Так, более глубокая диссоциация молекул стекла



может оказаться заметной лишь при $p_{\text{O}_2} < 10^{-8}$ бар (кривая 11). При наличии на нагреваемой поверхности условий, благоприятных для образования кремния, вместе с ним вероятно появление и некоторых других компонент, содержащих кремний. Так, например, при относительно невысоких температурах поверхности

($\sim 2500^{\circ}\text{K}$) появление Si_2C оказывается возможным, начиная с $p_{\text{Si}}/p_{\text{SiO}} \sim 10^{-2}$ (кривая 3). При этом вероятность появления Si_2C при уменьшении температуры обычно не возрастает (кривая 1). Аналогичные оценки показывают, что образование SiH соизмеримо с образованием Si , если парциальное давление водорода имеет порядок 1 бар (кривая 4). Однако, очевидно, этими компонентами и ограничивается набор соединений, содержащих кремний, даже при относительно высоких значениях величины $p_{\text{Si}}/p_{\text{SiO}}$ — кривые 6, 8, 9, 10. (Необходимо отметить, что кривая 8 показывает возможность пренебрежения величиной p_{Si_2} по сравнению с p_{SiO} или $p_{\text{Si}_2\text{C}}$.) Из соединений углерода с кислородом возможно присутствие окиси и двуокиси углерода, причем соотношение парциальных давлений этих компонент изменяется принципиальным образом в зависимости от степени диссоциации молекул SiO_2 (кривые 5, 12). Из соединений углерода с водородом и азотом наибольшего внимания заслуживает ацетилен C_2H_2 , образование которого может оказаться заметным по сравнению с об-



Фиг. 1

разованием окиси углерода при достаточно больших значениях p_{H_2} и p_{Si} / p_{SiO} — кривая 18. Для образования CN, C₂H, HCN требуется достаточно высокое значение p_{N_2} или достаточно низкое значение p_{H_2} (кривые 7, 16, 19), что обычно не имеет места одновременно с присутствием кремния. Наиболее устойчивым соединением водорода с кислородом является вода, диссоциация которой проходит менее интенсивно, чем диссоциация CO₂ (кривая 17). Гидроксил может образовываться лишь при весьма малом содержании свободного водорода (кривая 14).

Подводя итог термодинамическому анализу, можно утверждать, что увеличение степени диссоциации молекул стекла, а следовательно, и интенсивности испарения SiO₂ (1.2) возможно лишь в том случае, если в подповерхностном слое имеется достаточно мощный сток для молекул кислорода. Окислительный потенциал самого воздушного потока ограничен величиной β_{Co, e^+} (индекс плюс обозначает химический элемент), т. е. с ростом скорости разрушения (вдува) он убывает. Поэтому при вполне определенном содержании углерода в стеклографитовых материалах разрушение их будет сопровождаться восстановлением молекул стекла до окиси кремния или чистого кремния. При этом если доля свободного углерода в материале достаточно велика, то вместе с водородом он будет реагировать с кремнием, образуя соединения типа Si₂C, SiH, C₂H₂.

Состав газа в пограничном слое и три режима в механизме испарения SiO₂. Рассмотрим далее процессы тепло- и массообмена на поверхности стеклографитовых материалов, избыток углерода в органическом связующем которых превышает 0.2 φ_{SiO_2} . Только в этом случае, как будет показано ниже, возможно прохождение двукратной диссоциации молекул стекла. Применительно к типичным рецептурам стеклопластиков [5] это означает, что $\varphi_c > 0.2$. Как уже отмечалось, из соединений углерода с кислородом наиболее вероятно с термодинамической точки зрения присутствие окиси и двуокиси углерода. Степень диссоциации молекул CO₂ примерно на порядок ниже, чем у молекул SiO₂ (кривая 5 на фиг. 1)

$$p_{CO} / p_{CO_2} \approx 0.1 \quad p_{SiO} / p_{SiO_2} \quad (1.6)$$

и в то же самое время эта реакция проходит существенно более интенсивно по сравнению с двукратной диссоциацией молекул стекла (кривая 12 на фиг. 1)

$$p_{CO} / p_{CO_2} > 10^5 \quad p_{Si} / p_{SiO} \quad (1.7)$$

Так как прохождение обеих стадий реакции диссоциации SiO₂ одновременно практически места не имеет (кривая 13 на фиг. 1)

$$p_{SiO} / p_{SiO_2} > 10^6 \quad p_{Si} / p_{SiO} \quad (1.8)$$

то можно сделать важный вывод относительно состава газа в пограничном слое над нагреваемой поверхностью стеклографитовых материалов. В диапазоне малых скоростей разрушения, когда концентрация кислорода у поверхности близка к содержанию его в набегающем потоке ($C_{O_2, w} \approx C_{O, e^+} = 0.23$) и степень диссоциации молекул SiO₂ относительно невелика, из компонент, содержащих углерод и кремний, преобладают SiO₂, SiO, CO₂.

В диапазоне умеренных скоростей разрушения, когда кислорода в материале и набегающем потоке недостаточно для окисления всего углерода до CO₂ и отношение парциальных давлений окиси и двуокиси углерода удовлетворяет неравенству $1 < p_{CO} / p_{CO_2} < 10^4$, из соединений, содержащих указанные химические элементы, можно рассматривать лишь SiO, CO₂, CO.

И, наконец, при скоростях разрушения, столь больших, что для окисления углерода до окиси необходимо оторвать оба атома кислорода от замет-

ной части молекул стекла, состав указанных соединений можно в первом приближении ограничить SiO, CO, Si.

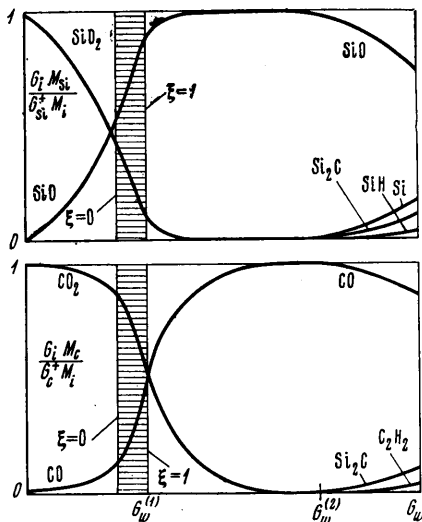
Заметим, что последний диапазон скоростей разрушения наиболее сложен в термодинамическом отношении, ибо парциальное давление кислорода столь мало, что возможно образование значительно большего числа компонент, содержащих кремний и углерод, чем это указано выше. Все это существенно затрудняет точный расчет суммарного теплового эффекта поверхностных процессов ΔQ_z , однако сама расчетная схема в этом диапазоне имеет и одно важное преимущество: зависимость скорости испарения от температуры поверхности становится явной. Это объясняется тем, что в уравнении (1.2) парциальное давление двуокиси кремния становится пренебрежимо малым по сравнению с давлением насыщенных паров.

Представляет также интерес проведение анализа возможности присутствия соединений кислорода с водородом. Как отмечалось выше, из соединений этого типа наиболее вероятно образование воды. При этом $p_{H_2} / p_{H_2O} \approx 0.1 p_{CO} / p_{CO_2}$ (см. кривую 17 на фиг. 1). Если пренебречь возможностью образования гидроксила, то в первом приближении можно считать, что вплоть до начала второго режима разрушения практически весь водород связан до H_2O , а к концу этого режима, напротив, соединениями водорода с кислородом можно пренебречь.

Изменение относительной концентрации различных компонент в продуктах разрушения схематически проиллюстрировано на фиг. 2. Там же отмечены два характерных значения скорости разрушения — $G_w^{(1)}$ и $G_w^{(2)}$, являющиеся границами указанных режимов уноса массы. Очевидно, переход от одного режима разрушения к другому происходит не мгновенно, однако ниже будет показано, что даже знание приблизительных границ оказывается достаточным для того, чтобы установить основные принципиальные особенности, которые вносит в разрушение материала окисление углерода на поверхности.

Критические значения скорости разрушения. Как уже отмечалось, переходы с одного режима уноса массы на другой являются следствием кризисов в балансе массы кислорода на поверхности. В материалах рассматриваемого состава «собственного» свободного кислорода в случае однократной диссоциации молекул стекла недостаточно даже для минимальной степени окисления углерода (до CO). Поэтому можно указать предельное значение скорости разрушения $G_w^{(1)}$, при превышении которого набегающий поток не может покрыть дефицит кислорода, необходимого для окисления углерода и водорода до CO_2 и H_2O соответственно, даже при $C_{O_2, w}^+ \ll C_{O_2, e}^+$. Действительно, из баланса массы кислорода имеем

$$\beta C_{O_2, e}^+ + G_w^{(1)} (\varphi_O + \varphi_{SiO_2} M_O / M_{SiO_2}) = G_w^{(1)} (\varphi_C M_{O_2} / M_C + 0.5 \varphi_H M_O / M_H) \quad (1.9)$$



Фиг. 2

Принимая аналогию между процессами тепло- и массообмена и ограничиваясь линейным участком зависимости коэффициента теплообмена от расхода вдуваемого газа G_w , запишем

$$\beta = \alpha / c_p = (\alpha / c_p)_0 - \gamma G_w$$

где $(\alpha / c_p)_0$ — коэффициент теплообмена на неразрушающейся поверхности. Тогда уравнение (1.9) можно переписать следующим образом:

$$G_w^{(1)} = \frac{G_w^{(1)}}{(\alpha / c_p)_0} = C_{O,e}^+ \left[\gamma C_{O,e}^+ + 2\varphi_C \frac{M_O}{M_C} + 0.5\varphi_H \frac{M_O}{M_H} - \varphi_O - \varphi_{SiO_2} \frac{M_O}{M_{SiO_2}} \right]^{-1} \quad (1.10)$$

Естественно, что заметное появление окиси углерода может иметь место и при несколько меньших значениях скорости разрушения, однако в первом приближении указанное значение G_w можно рассматривать в качестве границы первого режима уноса массы. Формулу (1.10) можно обобщить на случай произвольного значения параметра ξ , равного отношению парциальных давлений окиси и двуокиси углерода

$$G_w^{(1)}(\xi) = C_{O,e}^+ \left[\gamma C_{O,e}^+ + \frac{2 + \xi}{1 + \xi} \varphi_C \frac{M_O}{M_C} + 0.5\varphi_H \frac{M_O}{M_H} - \varphi_O - \varphi_{SiO_2} \frac{M_O}{M_{SiO_2}} \right]^{-1} \quad (1.11)$$

При этом $G_w^{(1)}(\xi = 1)$ представляет собой оценку сверху нижней границы второго режима уноса массы, а соотношение (1.10) является частным случаем формулы (1.11) при $\xi = 0$.

Второй режим разрушения характеризуется умеренными скоростями G_w' и триадой компонент CO_2 , CO , SiO в продуктах разрушения. Он заканчивается, когда для окисления выносимого на поверхность углерода уже недостаточно оторвать один атом кислорода от молекулы стекла. Обозначим $G_w^{(2)}$ то значение скорости уноса массы, при котором относительное содержание свободного кремния $p_{Si} / p_{SiO} \sim 10^{-2}$. Согласно соотношениям (1.7), (1.8) молекулы SiO_2 и CO_2 при этом отсутствуют в продуктах разрушения у поверхности, а компонент типа Si_2C еще очень мало. Вследствие этого $G_w^{(2)}$ удовлетворяет условиям как второго, так и третьего режима уноса массы, т. е. является границей между ними. Использование баланса массы кислорода позволяет аналогично предыдущему определить это критическое значение скорости разрушения как

$$G_w^{(2)} = C_{O,e}^+ \left[\gamma C_{O,e}^+ + \varphi_C \frac{M_O}{M_C} - \varphi_O - \varphi_{SiO_2} \frac{M_O}{M_{SiO_2}} \right]^{-1} \quad (1.12)$$

Кроме того, из указанного баланса массы следует, что действительно двукратная диссоциация молекул стекла может иметь место лишь в том случае, если

$$(\varphi_C - \varphi_O M_C / M_O) / \varphi_{SiO_2} > M_C / M_{SiO_2} = 0.2$$

Таблица 1

Режим течения в пограничном слое	$G_w^{(1)}(\xi = 0)$	$G_w^{(1)}(\xi = 1)$	$G_w^{(1)}, m$	$G_w^{(2)}$
Ламинарный ($\gamma = 0.6$)	0.32	0.4	0.36	1.1
Турбулентный ($\gamma = 0.2$)	0.37	0.49	0.43	2.2

В качестве примера в табл. 1 приведены конкретные значения $G_w^{(1)}$ и $G_w^{(2)}$ для материала стандартного состава при различных режимах течения в пограничном слое. Как видно, полуширина переходного интервала между первым и вторым режимами уноса массы составляет не более 15% $G_w^{(1)}$. Важно отметить также слабую зависимость этого среднего значения скорости разрушения от режима течения в пограничном слое, в то время как влияние последнего на величину $G_w^{(2)}$ весьма существенно.

Основные особенности зависимости скорости испарения от температуры поверхности. С ростом теплового потока вначале происходит монотонное увеличение температуры поверхности и связанной с ней скорости уноса массы. Как при первом, так и при втором режиме разрушения концентрация элемента кремния может быть представлена через парциальные давления двуокиси и окиси кремния. Тогда, исключив p_{SiO_2} из уравнений (1.2), (1.3), получим

$$G_w = \frac{ap_{SiO_2}^*}{\varphi_{SiO_2} \sqrt{2\pi RT_w / M_{SiO_2}} + a\varphi_{SiO_2} M_{\Sigma} p_e / [(\beta + G_w)(1 + p_{SiO}/p_{SiO_2}) M_{SiO_2}]} \quad (1.13)$$

Как было показано выше, отношение парциальных давлений окиси и двуокиси кремния во всем первом диапазоне скоростей разрушения не превышает 10, вследствие чего второе слагаемое в знаменателе обычно оказывается намного больше первого. Поэтому зависимость $G_w(T_w)$ для этого режима уноса массы можно упростить

$$G_w' = A[\varphi_{SiO_2} p_e - (1 - \gamma)A]^{-1} \quad (1.14)$$

$$A = M_{SiO_2} p_{SiO_2}^* (1 + p_{SiO}/p_{SiO_2}) / M_{\Sigma}$$

$$p_{SiO} / p_{SiO_2} = k_{p, 2} (0.2 p_e)^{-0.5}$$

Здесь M_{Σ} — молекулярная масса смеси.

В частности, используя аппроксимации таблиц [7], нетрудно получить явное выражение для температуры $T_w^{(1)}$, при которой достигается критическое значение скорости разрушения $G_w^{(1)}$. Применительно к стеклопластикам на фенольной смоле с $\varphi_{SiO_2} = 0.7$

$$T_w^{(1)} = 86\,480 / (30.13 - 3.45 \lg p_e) \quad (1.15)$$

В интервале $G_w^{(1)} < G_w' < G_w^{(2)}$ зависимость $G_w'(T_w)$ имеет достаточно сложный и в некоторых случаях неоднозначный характер (см. фиг. 3. Пунктир здесь соответствует испарению в вакуум, цифры на кривых обозначают величину параметра $p_e / (\alpha / c_p)_0$ в сек).

При $G_w' > G_w^{(2)}$ величина отношения p_{Si} / p_{SiO} превышает 10^4 . В этом случае при реальных величинах отношения давления p_e к параметру $(\alpha / c_p)_0$ вторым слагаемым в знаменателе (1.13) можно пренебречь. Тогда зависимость скорости уноса массы от температуры поверхности становится явной

$$G_w = ap_{SiO_2}^* / (\varphi_{SiO_2} \sqrt{2\pi RT_w / M_{SiO_2}}) \quad (1.16)$$

Теперь нетрудно получить явное выражение для температуры $T_w^{(2)}$, при которой достигается второе критическое значение скорости разрушения. Так, например, для ламинарного режима обтекания стеклопластика стандартного состава имеем

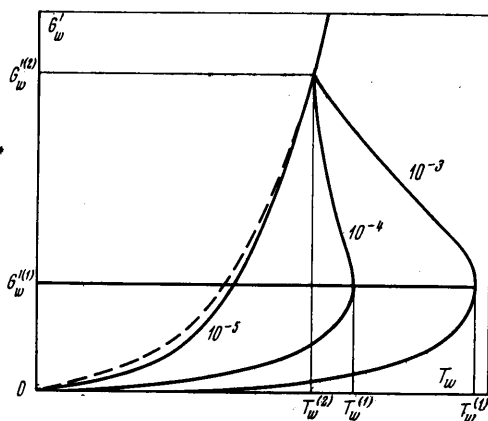
$$T_w^{(2)} = 61\,700 / (22.3 - 2.3 \lg (\alpha / c_p)_0) \quad (1.17)$$

где α / c_p измеряется в $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$.

Интересно отметить, что первое критическое значение температуры зависит только от величины давления на внешней границе пограничного слоя, тогда как второе полностью определяется коэффициентом теплообмена. В связи с этим при вполне определенных соотношениях между ними $T_w^{(2)}$ будет ниже $T_w^{(1)}$ (см. фиг. 4), т. е. в зависимости скорости уноса массы от температуры появится участок неоднозначности (фиг. 3). Для рассматриваемого конкретного состава стеклопластика нарушение однозначности указанной зависимости наступает при

$$p_e / (\alpha / c_p)_0 > 0.5 \cdot 10^4 \text{ сек}$$

Итак, углеродосодержащие стеклопластики в отличие от однородных стекол имеют три режима разрушения при воздействии на них высокотемпературного потока воздуха. Первый из них, ограниченный сверху скоростью уноса массы $G_w' < G_w^{(1)}$,

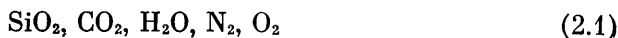


Фиг. 3

имеет черты, общие для всех стеклопластиков, т. е. практически не зависит от их элементарного состава. На втором режиме разрушения наличие в поверхностном слое свободного углерода приводит к резкой интенсификации испарения SiO_2 , причем зависимость скорости уноса массы от температуры поверхности, начиная с некоторого определенного соотношения параметров набегающего потока, становится неоднозначной.

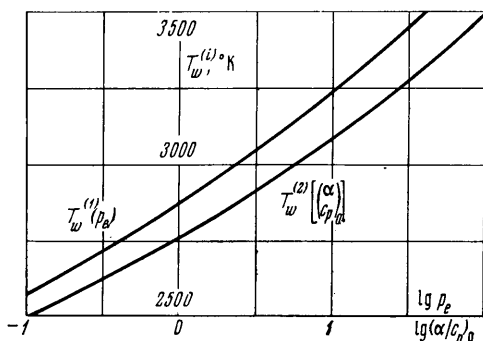
И, наконец, третий режим разрушения свойствен лишь тем стеклопластикам, у которых содержание углерода превышает 25% весовой доли стекла. Здесь скорость испарения имеет максимальное значение, определяемое кинетической теорией (как при испарении в вакуум), а в пограничном слое на нагреваемой поверхности присутствуют не только соединения кремния с кислородом, но и карбиды и гидриды кремния.

2. Тепловой эффект физико-химического взаимодействия материала с набегающим потоком. Если состав набегающего газового потока и материала ограничить химическими элементами Si, C, H, N, O, то тепловой эффект образования 1 кг i -й компоненты из некоторой «опорной» группы соединений



можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta Q_i = & J_i - J_{\text{SiO}_2} \nu_{\text{Si},i} \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Si}}} - J_{\text{CO}_2} \nu_{\text{C},i} \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{C}}} - J_{\text{H}_2\text{O}} \nu_{\text{H},i} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2}} - \\ & - J_{\text{N}_2} \nu_{\text{N},i} - J_{\text{O}_2} \left(\nu_{\text{O},i} - \nu_{\text{Si},i} \frac{2M_{\text{O}}}{M_{\text{Si}}} - \nu_{\text{C},i} \frac{2M_{\text{O}}}{M_{\text{C}}} - \nu_{\text{H},i} \frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{H}_2}} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$



Фиг. 4

Здесь J_i — энтальпия 1 кг i -й компоненты, $v_{j,i}$ — весовое содержание j -го химического элемента в i -й компоненте.

Тепловой поток q_w , идущий на прогрев материала, складывается из теплового потока q_i , который подходит к поверхности из пограничного слоя за счет теплопроводности газа, тепла q_{ch} , выделяющегося на поверхности при физико-химическом взаимодействии материала с набегающим потоком, и теплового потока q_R , являющегося следствием лучистого теплообмена между газом и поверхностью.

В случае замороженного пограничного слоя

$$q_i = (\alpha/c_p) \left(J_e - \sum_i C_{i,e} J_{i,w} \right)$$

$$q_{ch} = G_\infty \sum_k \varphi_k \Gamma_k J_{k,w} + \beta \sum_i C_{i,e} J_{i,w} - (\beta + G_w) \sum_i C_{i,w} J_{i,w}$$

Здесь J_e — энтальпия торможения набегающего потока газа, G_∞ — массовая скорость разрушения, Γ_k — коэффициент газификации k -й компоненты, индексы e и w соответствуют внешней границе пограничного слоя и нагреваемой поверхности. (В случае полной газификации материала $G_\infty = G_w$.) Тогда

$$q_w = q_i + \beta \left[C_{Si,e}^+ \left(J_{SiO_2,w} \frac{M_{SiO_2}}{M_{Si}} - J_{O_2,w} \frac{2M_O}{M_{Si}} \right) + C_{C,e}^+ \left(J_{CO_2,w} \frac{M_{CO_2}}{M_C} - J_{O_2,w} \frac{2M_O}{M_C} \right) + C_{H,e}^+ \left(J_{H_2O,w} \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} - J_{O_2,w} \frac{M_O}{M_{H_2}} \right) + C_{N,e}^+ J_{N_2,w} + C_{O,e}^+ J_{O_2,w} \right] +$$

$$+ (\beta + G_w) \sum_i C_{i,w} J_{i,w} + G_\infty \sum_k \varphi_k \Gamma_k J_{k,w} \quad (2.3)$$

$$q_i = q_R + (\alpha/c_p) \left(J_e - \sum_i C_{i,e} J_{i,w} \right) + \beta \sum_i C_{i,e} \Delta Q_i$$

Соотношение (2.3) можно преобразовать, используя формулу (2.2) и уравнения балансов масс химических элементов на поверхности

$$(\beta + G_w) \sum_i C_{i,w} v_{j,i} = G_\infty \sum_k \varphi_k \Gamma_k v_{j,k} + \beta C_{j,e}^+$$

$$q_w = q_i + G_\infty \sum_k \varphi_k \Gamma_k \Delta Q_k - (\beta + G_w) \sum_i C_{i,w} \Delta Q_i$$

Если воспользоваться понятием конвективного теплового потока к разрушающейся поверхности (индекс o)

$$q_o = (\alpha/c_p)_o \left(J_e - \sum_i C_{i,e} J_{i,w} \right) + \beta \sum_i (C_{i,e} - C_{i,w,o}) \Delta Q_i$$

то формула для расчета теплового потока, идущего на прогрев материала, может быть окончательно записана в виде

$$q_w = q_R + q_o \psi(G_w') - G_\infty \Delta Q_z \quad (2.4)$$

$$\Delta Q_z = - \sum_k \varphi_k \Gamma_k \Delta Q_k + G_\infty^{-1} \sum_i \Delta Q_i [(\beta + G_w) C_{i,w} - \beta C_{i,w,o}] \quad (2.5)$$

где $\psi(G_w')$ — коэффициент ослабления теплового потока за счет эффекта вдува.

Итак, тепловой эффект поверхностного взаимодействия может быть представлен в виде суммы количеств тепла, поглощаемых при переходе компонент материала в опорную группу соединений (2.1) и при последующем образовании избытка реальных компонент по сравнению со случаем неразрушающейся поверхности. Тепловые эффекты образования ряда соединений приведены в табл. 2 (индекс s при этом означает конденсированную фазу вещества).

Таблица 2

Соединение	SiO ₂ ^s	SiO	Si	C ^s	CO	Si ₃ C	SiH	H	C ₂ H ₂
ΔQ_i , ккал/кг	-2100	1140	6625	7940	2350	5220	7060	84 700	11 700

Массовые скорости поступления компонент материала в пограничный слой будем задавать в виде

$$G_{SiO_2}^s = G_\infty \varphi_{SiO_2} \Gamma_{SiO_2}, \quad G_C^s = G_\infty \varphi_r k \Gamma_C \quad (2.6)$$

$$G_{CO} = G_\infty \varphi_r (\nu_{C,r} - k) M_{CO} / M_C, \quad G_{H_2} = G_\infty \varphi_r \nu_{H,r},$$

где k — коксовое число смолы, которая обозначается индексом r .

Скорость вдува j -го химического элемента при этом определяется следующим образом:

$$G_j^+ = \sum_k G_k \nu_{j,k}$$

Учитывая, что на первом режиме разрушения из компонент, содержащих кремний, углерод и водород, можно в первом приближении ограничиться рассмотрением только SiO₂, SiO, CO₂, H₂O, получим аналитическое решение для концентраций указанных соединений

$$C_{SiO_2,w} = \frac{G_\infty}{\beta + G_w} \left(\varphi_{SiO_2} \Gamma_{SiO_2} + \beta G_\infty^{-1} G_{Si,e}^+ \frac{M_{SiO_2}}{M_{Si}} \right) (1 + K_{p,2} p_{O_2,w}^{-0.5})^{-1}$$

$$C_{SiO,w} = \frac{G_\infty}{\beta + G_w} \left(\varphi_{SiO_2} \Gamma_{SiO_2} \frac{M_{SiO}}{M_{SiO_2}} + \beta G_\infty^{-1} C_{Si,e}^+ \frac{M_{SiO}}{M_{Si}} \right) (1 + p_{O_2,w}^{0.5} k_{p,2}^{-1})^{-1}$$

$$G_{CO_2,w} = \frac{G_\infty}{\beta + G_w} \{ \varphi_r [\nu_{C,r} - k(1 - \Gamma_C)] + \beta G_\infty^{-1} C_{C,e}^+ \} M_{CO_2} / M_C$$

$$C_{H_2O,w} = \frac{G_\infty}{\beta + G_w} [\varphi_r \nu_{H,r} + \beta G_\infty^{-1} C_{H,e}^+] M_{H_2O} / M_{H_2} \quad (2.7)$$

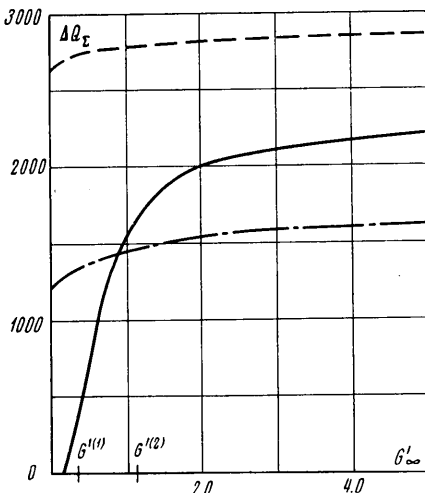
Используя полученные формулы, соотношение (2.5) можно преобразовать к виду (набегающий поток будем считать окислительным)

$$\Delta Q_\Sigma = \varphi_{SiO_2} \Gamma_{SiO_2} \left(\Delta Q_{SiO} \frac{k_{p,2} M_{SiO} / M_{SiO_2}}{k_{p,2} + p_{O_2,w}^{0.5}} - \Delta Q_{SiO_2}^s \right) -$$

$$- \varphi_r \left[k \Gamma_C \Delta Q_C^s + (\nu_{C,r} - k) \frac{M_{CO}}{M_C} \Delta Q_{CO} + \nu_{H,r} \Delta Q_{H_2} \right] + \quad (2.8)$$

$$+ \beta G_\infty^{-1} C_{Si,e}^+ \Delta Q_{SiO} \frac{M_{SiO}}{M_{Si}} \left[\left(1 + \frac{p_{O_2,w}^{0.5}}{k_{p,2}} \right)^{-1} - \left(1 + \frac{p_{O_2,w,0}^{0.5}}{k_{p,2}} \right)^{-1} \right]$$

Как видно, основными процессами, определяющими величину ΔQ_z на первом режиме уноса массы, являются испарение SiO_2 с последующей ее частичной диссоциацией, окисление углерода и водорода до CO_2 и H_2O соответственно, а также догорание до двуокиси окиси углерода. Если набегающий поток содержит кремний, то к ΔQ_z добавляется также тепловой эффект изменения степени диссоциации молекул SiO_2 набегающего потока по сравнению со случаем неразрушающейся поверхности. Типичная зависимость $\Delta Q_z(G_\infty')$ приведена на фиг. 5 (сплошная и штрих-пунктирная линии соответствуют случаю материала стандартного состава при $\Gamma_c = 1$ и $\Gamma_c = 0$, а пунктирная линия — случаю оплавления однородного кварцевого стекла; ΔQ_z измеряется в ккал/кг). При малых значениях скорости разрушения теплота диссоциации SiO_2 практически не реализуется, а выгорание углерода приводит к существенному уменьшению величины теплового эффекта по сравнению с разрушением плавленного кварца. С ростом G_∞' намечается увеличение ΔQ_z благодаря росту числа продиссоциированных молекул стекла.



Фиг. 5

Входящую в формулу (2.7), (2.8) величину парциального давления кислорода в первом приближении можно определять как

$$p_{O_2, w} = p_e M_{z z}(\text{CO}_2, \text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}) / M_{O_2} \quad (2.9)$$

Здесь $z(\dots)$ — избыток кислорода в набегающем потоке, когда углерод, кремний и водород полностью связаны в соединения, указанные в скобках.

В частности

$$z(\text{CO}_2, \text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}) = C_{O, e}^+ - C_{C, e}^+ \frac{2M_O}{M_C} - C_{Si, e}^+ \frac{2M_O}{M_{Si}} - C_{H, e}^+ \frac{M_O}{M_{H_2}}$$

Наличие диссоциации двуокиси кремния, о которой говорилось выше, может изменить величину $p_{O_2, w}$, однако для рассматриваемого режима разрушения это изменение обычно невелико. В случае необходимости можно произвести уточнение указанной величины, используя для этой цели баланс массы кислорода на поверхности.

На втором режиме разрушения из компонент, содержащих кремний и углерод, можно ограничиться рассмотрением триады SiO , CO_2 , CO . Сложнее обстоит дело с водородсодержащими компонентами. В окрестности точки $G_\infty' = G_\infty'^{(1)}$ ($\xi = 1$) водород еще практически полностью связан до H_2O , что позволяет получить здесь следующее аналитическое решение для состава газа на поверхности и теплового эффекта взаимодействия

$$C_{SiO, w} = \frac{G_\infty}{\beta + G_w} \left(\varphi_{SiO_2} \Gamma_{SiO_2} \frac{M_{SiO}}{M_{SiO_2}} + \beta G_\infty^{-1} C_{Si, e}^+ \frac{M_{SiO}}{M_{Si}} \right)$$

$$C_{H_2O, w} = \frac{G_\infty}{\beta + G_w} (\varphi_r \nu_{H, r} + \beta G_\infty^{-1} C_{H, e}^+) M_{H_2O} / M_{H_2} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned}
 C_{\text{CO}_2, w} &= \frac{G_\infty}{\beta + G_w} [-N(\text{CO}, \text{SiO}, \text{H}_2\text{O}) + \beta G_\infty^{-1} z(\text{CO}, \text{SiO}, \text{H}_2\text{O})] M_{\text{CO}_2} / M_0 \\
 C_{\text{CO}, w} &= \frac{G_\infty}{\beta + G_w} [N(\text{CO}_2, \text{SiO}, \text{H}_2\text{O}) - \beta G_\infty^{-1} z(\text{CO}_2, \text{SiO}, \text{H}_2\text{O})] M_{\text{CO}} / M_0 \\
 \Delta Q_z &= \varphi_{\text{SiO}_2} \Gamma_{\text{SiO}_2} \left(\Delta Q_{\text{SiO}} \frac{M_{\text{SiO}}}{M_{\text{SiO}_2}} - \Delta Q_{\text{Si}_2\text{O}}^s \right) - \varphi_r \left[k \Gamma_c \Delta Q_c^s + v_{\text{H}, r} \Delta Q_{\text{H}_2} + \right. \\
 &+ (v_{c, r} - k) \frac{M_{\text{CO}}}{M_c} \Delta Q_{\text{CO}} \left. \right] + [N(\text{CO}_2, \text{SiO}, \text{H}_2\text{O}) - \beta G_\infty^{-1} z(\text{CO}_2, \text{SiO}, \text{H}_2\text{O})] \times \\
 &\times \frac{M_{\text{CO}}}{M_0} \Delta Q_{\text{CO}} + \beta G_\infty^{-1} C_{\text{Si}, e}^+ \Delta Q_{\text{SiO}} \frac{M_{\text{SiO}}}{M_{\text{Si}}} [1 - (1 + p_{\text{O}_2, w, 0}^{0.5} k_{p, 2}^{-1})^{-1}] \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

Через N здесь обозначен недостаток кислорода в материале, когда углерод, кремний и водород полностью связаны в соединения, указанные в скобках. Например,

$$N(\text{CO}_2, \text{SiO}, \text{H}_2\text{O}) = \left(G_c^+ \frac{2M_0}{M_c} + G_{\text{Si}}^+ \frac{M_0}{M_{\text{Si}}} + G_{\text{H}}^+ \frac{M_0}{M_{\text{H}_2}} - G_0^+ \right) G_\infty^{-1}$$

При увеличении скорости разрушения парциальные давления водорода и воды выравниваются, а начиная с

$$G_\infty' = G_\infty' (\xi \approx 100) < G_\infty'^{(2)} \quad (2.12)$$

уже, напротив, можно пренебречь величиной $p_{\text{H}_2\text{O}, w}$ по сравнению с $p_{\text{H}_2, w}$. Поэтому для диапазона $G_\infty^{(1)} (\xi = 100) < G_\infty < G_\infty^{(2)}$ в формулах (2.10), (2.11) величины $N(\dots, \text{H}_2\text{O})$, $z(\dots, \text{H}_2\text{O})$ следует заменить на $N(\dots, \text{H}_2)$, $z(\dots, \text{H}_2)$ и исключить $\varphi_r v_{c, r} \Delta Q_{\text{H}_2}$.

Кроме того, в некоторых случаях имеет место частичная диссоциация молекулярного водорода. Поэтому в общем случае в правую часть формулы (2.11) необходимо включить член $\Delta Q_{\text{H}} [(\beta + G_w) C_{\text{H}, w} - \beta C_{\text{H}, w, 0}] C_\infty^{-1}$. Величины $C_{\text{H}, w}$ и $C_{\text{H}, w, 0}$ при этом однозначно определяются из баланса массы водорода и константы равновесия реакции $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$.

Как видно, по сравнению с первым режимом уноса массы на поверхности поглощается большее количество тепла (формулы (2.8), (2.11)). Это происходит благодаря полному прохождению реакции однократной диссоциации молекул SiO_2 (как испарившихся, так и образовавшихся из кремния набегающего потока) и уменьшению степени окисления углерода и водорода. Возрастание величины ΔQ_z внутри рассматриваемого интервала скоростей разрушения (фиг. 5) связано именно с постепенным уменьшением $p_{\text{CO}_2, w}$ и $p_{\text{H}_2\text{O}, w}$

$$p_{\text{CO}, w} \approx p_{\text{CO}_2, w}, \quad p_{\text{H}_2, w} \approx 0.1 p_{\text{H}_2\text{O}, w}$$

$$\text{при } G_\infty = G_\infty^{(1)} (\xi = 1)$$

$$p_{\text{CO}, w} \gg p_{\text{CO}_2, w}, \quad p_{\text{H}_2, w} \gg p_{\text{H}_2\text{O}, w} \quad \text{при } G_\infty = G_\infty^{(2)}$$

Увеличение же ΔQ_z внутри интервала скоростей разрушения

$$G_\infty^{(1)} (\xi = 0) < G_\infty < G_\infty^{(2)} (\xi = 1)$$

объясняется тем, что наряду с уменьшением степени окисления углерода происходит завершение процесса диссоциации молекул двуокиси кремния.

Получение аналитического решения (2.10) для состава газа и следующей из него формулы (2.11) оказалось возможным благодаря пренебрежению величиной $p_{\text{O}_2, w}$ в балансе массы кислорода. Чаще всего использование

этого предположения обеспечивает достаточно высокую точность расчета во всем рассматриваемом диапазоне скоростей разрушения. Однако в случае высокой температуры поверхности при относительно малом давлении в пограничном слое это может привести к некоторому занижению величины ΔQ_z в окрестности точки $G_\infty = G_\infty^{(1)}$ ($\xi = 1$), где величина отношения $p_{SiO, w} / p_{SiO_2, w}$ еще относительно невелика (~ 10), ибо пренебрежение величиной $p_{O_2, w}$ приводит к завышению степени окисления углерода.

В случае третьего режима разрушения на границе взаимодействия набегающего газового потока с материалом наряду с SiO, CO, Si могут присутствовать и другие соединения, содержащие углерод и кремний. При этом наиболее вероятно, как уже отмечалось выше, появление Si₂C, SiH, C₂H₂. В табл. 3 приведены тепловые эффекты основных реакций взаимо-

Таблица 3

Номер реакции	Реакция	Тепловой эффект в ккал на 1 кг углерода
1	SiO + C ^s → Si + CO	8850
2	2SiO + 3C ^s → Si ₂ C + 2CO	3420
3	SiO + 3C ^s → SiC ₂ + CO	3935
4	2SiO + H ₂ + 2C ^s → 2SiH + 2CO	6850
5	SiO + C ^s → 0.5Si ₂ + CO	5640
6	2C ^s + H ₂ → C ₂ H ₂	2200

действия углерода с окисью кремния и водородом. Как видно, наибольшее количество тепла поглощается при прохождении реакции 1, а наименьшее — при прохождении реакции 6. Во многих случаях, однако, присутствием C₂H₂ можно пренебречь, и тогда наименьший тепловой эффект имеет реакция 2.

В связи со сложностью состава газа указать достаточно хорошее аналитическое решение не представляется возможным, однако можно построить простые зависимости, дающие крайние оценки для теплового эффекта ΔQ_z и концентраций основных соединений. Наибольший интерес при этом имеет решение, построенное на ограничении числа компонент, содержащих Si, C и O, триадой SiO, CO, Si. Дело в том, что, во-первых, во многих случаях это решение имеет удовлетворительную точность, а, во-вторых, избыток углерода сторае при этом согласно реакции, имеющей максимальный тепловой эффект и поглощающей максимально возможное количество кислорода, вследствие чего имеем оценки сверху для $C_{CO, w}$, $C_{Si, w}$, ΔQ_z и снизу для $C_{SiO, w}$

$$\begin{aligned}
 C_{CO, w} &= \frac{G_\infty}{\beta + G_w} \{ \varphi_r [v_{C, r} - k(1 - \Gamma_c)] + \beta G_\infty^{-1} C_{C, e}^+ \} M_{CO} / M_c \\
 C_{SiO, w} &= \frac{G_\infty}{\beta + G_w} [-N(CO, Si, H_2) + \beta G_\infty^{-1} z(CO, Si, H_2)] M_{SiO} / M_o \\
 C_{Si, w} &= \frac{G_\infty}{\beta + G_w} [N(CO, SiO, H_2) - \beta G_\infty^{-1} z(CO, SiO, H_2)] M_{Si} / M_o \\
 \Delta Q_z &= \varphi_{SiO_2} \Gamma_{SiO_2} \left(\Delta Q_{SiO} \frac{M_{SiO}}{M_{SiO_2}} - \Delta Q_{SiO_2}^* \right) + \frac{M_{Si}}{M_o} [N(CO, SiO, H_2) - \\
 &\quad - \beta G_\infty^{-1} z(CO, SiO, H_2)] \left(\Delta Q_{Si} - \Delta Q_{SiO} \frac{M_{SiO}}{M_{Si}} \right) -
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

$$\begin{aligned}
& - \varphi_r k \Gamma_c \left(\Delta Q_{C^s} - \Delta Q_{CO} \frac{M_{CO}}{M_C} \right) \Delta Q_{CO} + \\
& + \beta G_\infty^{-1} C_{Si, \epsilon}^+ [1 - (1 + p_{O_2, w, 0}^{0.5} k_{p, 2}^{-1})^{-1}] \Delta Q_{SiO} + [(\beta + G_w) C_{H, w} - \beta C_{H, w, 0}] G_\infty^{-1} \Delta Q_H
\end{aligned} \quad (2.14)$$

Как видно, по сравнению со вторым режимом разрушения на поверхности поглощается большее количество тепла (сравни (2.11) и (2.14)). Это происходит благодаря частичной диссоциации окиси кремния, пропорциональной недостатку кислорода, необходимого для окисления углерода до CO, и минимальной степени окисления углерода. С ростом G_∞ на этом режиме разрушения происходит увеличение указанного недостатка кислорода, и, естественно, величины ΔQ_x (фиг. 5).

Другой крайний случай имеет место при ограничении числа соединений, содержащих Si, C и O, триадой SiO, CO, C₂H₂. В этом случае избыток углерода сгорает с наименьшим тепловым эффектом (до C₂H₂), не поглощая при этом кислорода. Вследствие этого имеем оценки сверху для $C_{SiO, w}$ и $C_{C_2H_2, w}$ и снизу для $C_{CO, w}$ и ΔQ_x

$$\begin{aligned}
C_{SiO, w} &= \frac{G_\infty}{\beta + G_w} \left(\varphi_{SiO_2} \Gamma_{SiO_2} \frac{M_{SiO}}{M_{SiO_2}} + \beta G_\infty^{-1} C_{Si, \epsilon}^+ \frac{M_{SiO}}{M_{Si}} \right) \\
C_{CO, w} &= \frac{G_\infty}{\beta + G_w} [-N(C, SiO, H_2) + \beta G_\infty^{-1} z(C, SiO, H_2)] M_{CO} / M_O \\
C_{C_2H_2, w} &= \frac{G_\infty}{\beta + G_w} [N(CO, SiO, H_2) - \beta G_\infty^{-1} z(CO, SiO, H_2)] M_{C_2H_2} / M_{O_2}
\end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned}
\Delta Q_x &= \varphi_{SiO_2} \Gamma_{SiO_2} \left(\Delta Q_{SiO} \frac{M_{SiO}}{M_{SiO_2}} - \Delta Q_{SiO_2^s} \right) - \varphi_r k \Gamma_c \Delta Q_{C^s} + \left[\varphi_{SiO_2} \Gamma_{SiO_2} \frac{M_{CO}}{M_{SiO_2}} + \right. \\
& \quad \left. + \beta G_\infty^{-1} z(C, SiO, H_2) \frac{M_{CO}}{M_O} \right] \Delta Q_{CO} + \\
& \quad + [N(CO, SiO, H_2) - \beta G_\infty^{-1} z(CO, SiO, H_2)] \Delta Q_{C_2H_2} \frac{M_{C_2H_2}}{M_{O_2}} + \\
& \quad + \beta G_\infty^{-1} C_{Si, \epsilon}^+ \frac{M_{SiO}}{M_{Si}} [1 - (1 + p_{O_2, w, 0}^{0.5} k_{p, 2}^{-1})^{-1}] \Delta Q_{SiO}
\end{aligned} \quad (2.16)$$

Теперь увеличение теплового эффекта ΔQ_x на рассматриваемом режиме разрушения происходит только благодаря догоранию избытка углерода до ацетилена, что, конечно, существенно менее эффективно, чем догорание его до окиси углерода. Ниже уже отмечалось, что сгорание углерода до C₂H₂ и CO может идти в соизмеримых количествах только при больших значениях парциального давления водорода, что обычно имеет место лишь при очень больших скоростях вдува и малых значениях Γ_{SiO_2} . В противном случае можно получить существенно лучшую оценку для ΔQ_x снизу, если ограничить число соединений, содержащих Si, C и O, триадой SiO, CO, Si₂C. Однако это вряд ли целесообразно, ибо обычно материалы рассматриваемого класса имеют весьма небольшой избыток углерода, который может пойти на образование соединений типа Si₂C и C₂H₂ (~0.05), т. е. вклад от этих реакций в ΔQ_x не превышает 400 ккал, а абсолютные величины концентраций этих компонент составляют несколько процентов.

На фиг. 5 наряду с зависимостью $\Delta Q_x(G_\infty')$ для материала стандартного состава и $\Gamma_c = 1$ нанесены аналогичные кривые для случаев $\Gamma_c = 0$

и материала, целиком состоящего из двуокси кремния. Это позволяет более ярко оттенить указанную выше важную роль выгорания углерода в изменении величины ΔQ_z .

Формулы для зависимости $G_\infty'(T_w)$ на различных режимах уноса массы, полученные в п. 1 для случая полной газификации материала в воздушном потоке, легко обобщаются на случаи частичного механического уноса материала ($\Gamma_{Si_2O} \neq 1$, $\Gamma_c \neq 1$) и более сложного химического состава набегающего потока. Так, если помимо кислорода и азота допустить наличие в набегающем потоке кремния, углерода и водорода, то на первом режиме разрушения

$$G_\infty' = \frac{A - C_{Si,e}^+ M_{SiO_2} / M_{Si}}{\varphi_{SiO_2} \Gamma_{SiO_2} - (1 - \gamma) A \Gamma_z - \gamma \Gamma_z C_{Si,e}^+ M_{SiO_2} / M_{Si}} \quad (2.17)$$

а формулы для граничного значения скорости уноса массы и соответствующей ему температуры поверхности принимают вид

$$G_\infty^{(1)} (\xi = 0) = [\Gamma_z \gamma + N(CO_2, SiO, H_2O) / z(CO_2, SiO, H_2O)]^{-1} \quad (2.18)$$

$$T_w^{(1)} = \alpha_1 \left\{ \ln \frac{(\varphi_{SiO_2} \Gamma_{SiO_2} - \gamma \Gamma_z C_{Si,e}^+ M_{SiO_2} / M_{Si}) G_\infty^{(1)} (\xi = 0) + C_{Si,e}^+ M_{SiO_2} / M_{Si-\beta_1}}{[1 + (1 - \gamma) \Gamma_z G_\infty^{(1)} (\xi = 0)] M_{SiO_2} / (p_e M_\Sigma p_{O_2,w}^{0.5})} \right\} \quad (2.19)$$

$$A = (1 + k_{p,2} p_{O_2,w}^{-0.5}) p_{SiO_2}^* M_{SiO_2} / (p_e M_\Sigma)$$

$$\Gamma_z = \varphi_{SiO_2} \Gamma_{SiO_2} + \varphi_r [1 - k(1 - \Gamma_c)]$$

$$\ln p_{SiO_2}^* k_{p,2} = \alpha_1 / T_w + \beta_1$$

Формулы для критических значений скорости разрушения, полученные в п. 1, можно обобщить следующим образом:

$$G_\infty^{(1)} (\xi = 1) = \left[\Gamma_z \gamma + \frac{N(CO, SiO, H_2O) + N(CO_2, SiO, H_2O)}{z(CO, SiO, H_2O) + z(CO_2, SiO, H_2O)} \right]^{-1} \quad (2.20)$$

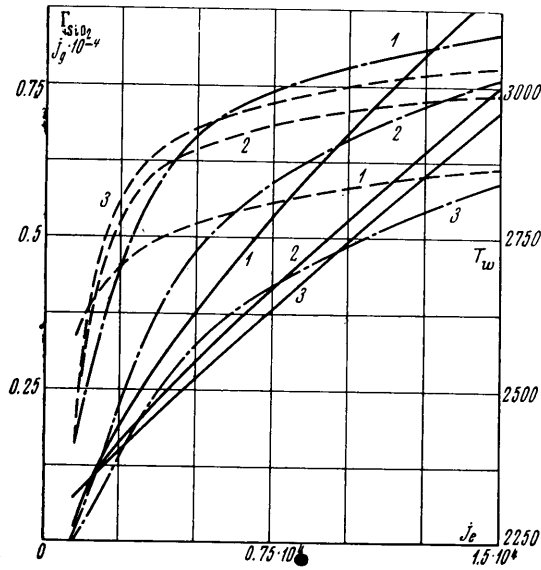
$$G_\infty^{(2)} = [\Gamma_z \gamma + N(CO, SiO, H_2) / z(CO, SiO, H_2)]^{-1} \quad (2.21)$$

На третьем режиме уноса массы зависимость скорости разрушения от температуры поверхности можно записать в виде

$$G_\infty = \frac{a p_{SiO_2}^*}{\sqrt{2\pi R T_w / M_{SiO_2} \varphi_{Si_2O} \Gamma_{SiO_2}}} \quad (2.22)$$

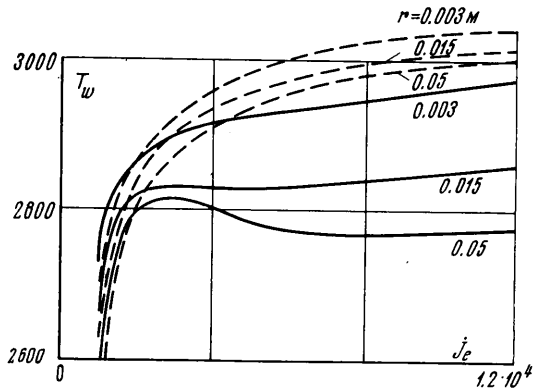
3. Зависимость параметров уноса массы покрытия от схемы разрушения. На фиг. 6 представлены результаты численных расчетов, иллюстрирующих отличие основных характеристик уноса массы стеклографитового материала и плавленного кварца. Расчеты проводились для случая обтекания сверхзвуковым воздушным потоком образца, имеющего радиус затупления (r) 0.015 м. Течение в пограничном слое принималось ламинарным. Скорость уноса массы стекла в жидкой фазе рассчитывалась согласно методике работы [8]. Сплошными, пунктирными и штрих-пунктирными линиями нанесены соответственно J_g в ккал/кг, T_w в °К и Γ_{SiO_2} . Варианты 1 и 2 относятся к материалу стандартного состава при $\Gamma_c = 1$ и $\Gamma_c = 0$ соответственно, вариант 3 — к однородному кварцевому стеклу, J_e измеряется в ккал/кг.

Как показано выше, основные эффекты выгорания углерода связаны с увеличением скорости уноса массы при заданной величине температуры поверхности и с уменьшением ΔQ_z . При этом с ростом G_∞' происходит усиление первого эффекта и ослабление второго. Следствием этого является



Фиг. 6

неоднозначность влияния выгорания углерода на величину эффективной энтальпии материала и температуру его поверхности. При малых значениях энтальпии торможения набегающего потока, когда величина G_∞' также невелика, на первый план выходит понижение ΔQ_z , в результате чего увеличивается температура поверхности и понижается эффективная



Фиг. 7

энтальпия материала. Отличие же параметров разрушения плавленного кварца и стеклографитового материала при $\Gamma_c = 0$ на этом режиме незначительно.

В области больших J_e , когда основной вклад в баланс тепла дает эффект вдува и на поверхности материала устанавливается температура, обеспе-

чивающая нужную скорость газификации, наиболее важное значение приобретает зависимость $G_w(T_w)$. При этом даже в случае механического уноса массы углерода ($\Gamma_c = 0$) происходит понижение температуры поверхности за счет вдува газообразных продуктов разложения органической связки, что в свою очередь приводит к понижению скорости оплавления по сравнению со случаем разрушения плавленного кварца. Резкая интенсификация зависимости скорости вдува от температуры поверхности, имеющая место на рассматриваемом режиме разрушения при выгорании углерода, приводит уже к существенному уменьшению величины T_w и увеличению Γ_{SiO_2} и J_g .

На фиг. 7 приведены результаты расчетов, иллюстрирующих качественный характер влияния выгорания углерода на зависимость $T_w(J_c)$. (Сплошные линии здесь соответствуют материалу стандартного состава при $\Gamma_c = 1$, а пунктирные — чистому SiO_2 .) Как известно, в ламинарном пограничном слое

$$p_c / (\alpha / c_p)_0 \sim r^{0.25}$$

вследствие чего при увеличении радиуса затупления возможно нарушение монотонности зависимости $G_\infty(T_w)$, т. е. в некотором диапазоне скоростей разрушения увеличение G_∞ сопровождается понижением температуры поверхности. В этом случае однозначное увеличение скорости разрушения, имеющее обычно место при возрастании энтальпии торможения, приводит к горбообразной форме кривой $T_w(J_c)$. Кроме того, необходимо отметить существенное влияние параметра $p_c / (\alpha / c_p)_0$ на величину температуры поверхности в случае выгорания углерода, в то время как при разрушении плавленного кварца это влияние весьма незначительно.

Поступило 9 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Полежаев Ю. В. Теоретический анализ прогрева и разрушения стеклопластика в окрестности критической точки. Изв. АН СССР, ОН, Механика и машиностроение, 1964, № 3.
2. Полежаев Ю. В. Влияние неравновесности испарения и диссоциации на параметры уноса массы стеклообразных теплозащитных материалов. Теплофизика высоких температур, 1964, № 1.
3. Полежаев Ю. В. О взаимном влиянии процессов испарения, горения и коксования при разрушении в высокотемпературном газовом потоке. Теплофизика высоких температур, 1965, № 5.
4. Beecher N., Rosensweig R. E. Theory for the ablation of fiberglass — reinforced phenolic resin. AIAA Journal, 1963, No. 8.
5. Schmidt D. L. Ablators in the space technique. J. Macromolecular Sci.—Chem., A3, 1963, No. 3. (Рус. перев.: Абляционные материалы в космической технике. Вопр. ракетн. техн., 1970, № 6.)
6. Полежаев Ю. В. Сублимация, физический энциклопедический словарь, т. 5. М., «Советская энциклопедия», 1966.
7. Гурвич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1962.
8. Горский В. В., Полежаев Ю. В. О некоторых особенностях, связанных с течением жидкой пленки расплава. Теплофизика высоких температур, 1966, № 2.