

УДК 533.6.011.6

РАЗРУШЕНИЕ ФТОРОПЛАСТА В ПОТОКЕ ДИССОЦИИРОВАННОГО ВОЗДУХА

БЕСПАЛОВ В. Л., ЗАЛОГИН Г. Н.

На основании численного решения сопряженной задачи тепло- и массообмена на разрушающейся поверхности политетрафторэтилена (фторопласта) проводится анализ влияния неравновесных физико-химических процессов в пограничном слое на процесс разрушения. Дается сравнение результатов численных расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными по разрушению фторопласта под действием высоких тепловых потоков и данными по измерениям концентраций компонент в пограничном слое, содержащем продукты разрушения фторопласта.

Показано, что существенным фактором, который необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных данных, в особенности при низких давлениях и высоких энтальпиях торможения, является влияние каталитических свойств поверхности на теплообмен. Для расчета скорости разрушения приводится простая аппроксимационная формула, справедливая в диапазоне скоростей набегающего потока $3 \text{ км/с} < V_{\infty} < 8 \text{ км/с}$.

1. Процессу разрушения фторопласта под действием аэродинамического нагрева посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических исследований [1–7]. Совокупность экспериментальных исследований разрушения фторопласта показывает зависимость безразмерной массовой скорости уноса от давления и энтальпии заторможенного потока, а также от состава и окислительных свойств газа набегающего потока [8].

Подробное исследование влияния вдува продуктов разрушения фторопласта на теплообмен в газах различного состава проведено в [8]. Там показано, что экспериментально измеренный тепловой поток к разрушающейся модели совпадает с теоретически рассчитанным для замороженного пограничного слоя на некаталитической поверхности и очень слабо зависит от энтальпии торможения.

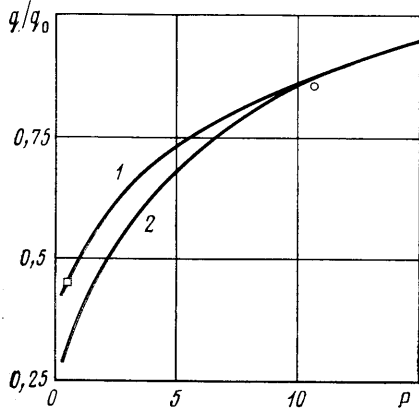
В [9] проводились спектроскопические измерения излучения различных компонент, образующихся в пограничном слое при разрушении фторопласта в высокотемпературном потоке воздуха. (Эксперименты проводились при температуре воздуха на границе пограничного слоя до $T_e = 6000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм.}$) На основе полученных данных авторы делают вывод об отсутствии равновесия газовой смеси в пограничном слое.

Исследования тепло- и массообмена на разрушающейся поверхности кварцевого стекла [10, 11] показывают также, что в условиях экспериментов, проводимых в установках с электродуговым подогревом газа, на моделях малых размеров пограничный слой близок к замороженному.

Это обстоятельство имеет решающее значение при определении на основании экспериментов по уносу массы эффективной энтальпии разрушения материала. Для фторопласта величина эффективной энтальпии определяется по формуле $H^* = q_0/G$, где G — массовый унос с единицы поверхности в единицу времени, q_0 — тепловой поток к неразрушающейся поверхности при температуре разрушения, который обычно измеряется медным охлаждаемым калориметром и пересчитывается на температуру разрушения или просто определяется по формуле Фейя — Риддела для рав-

новесного пограничного слоя [12]. Величиной радиационного потока $q_r = \epsilon \sigma T_w^4$ при $T_w = 1000$ К, характерной для разрушения фторопласта, можно пренебречь.

При высоких значениях энтальпии торможения, когда степень диссоциации велика, при химически замороженном течении в пограничном слое тепловой поток к поверхности с нулевой каталитичностью q_1 может быть существенно (до трех раз) ниже равновесного q_0 [8]. С увеличением давления величина q_1/q_0 возрастает, поскольку в пристеночной области начинается рекомбинация атомов кислорода и азота в газовой фазе. В пределе полностью равновесного течения в пограничном слое $q_1/q_0 = 1$. Однако это равенство на моделях малых размеров достигается только при очень высоких давлениях.



Фиг. 1

Из вышеизложенного ясно, что правильно определить эффективную энтальпию разрушения фторопласта (и вообще любого другого теплозащитного материала) в неравновесных условиях можно двумя способами: или измеряя тепловой поток к неразрушающейся поверхности [8], или рассчитывая его путем решения задачи неравновесного ламинарного пограничного или вязкого ударного слоя на поверхности с конечной каталитичностью. Первый способ является чрезвычайно сложным и пригоден только для тех материалов, которые могут быть нанесены тонким слоем

на металлический датчик теплового потока.

При теоретическом определении теплового потока q_0 необходимо знание величины константы скорости каталитической рекомбинации атомов на поверхности данного материала, которая не всегда известна с достаточной точностью.

В случае определения эффективной энтальпии разрушения фторопласта задача теоретического определения q_0 упрощается, так как каталитичность его близка к нулю [13].

На фиг. 1 приведено изменение величины теплового потока в критической точке к поверхности (неразрушаемой) с нулевой каталитической активностью при $T_w = 1000$ К, характерной для разрушения фторопласта, отнесенной к равновесному значению теплового потока, в зависимости от давления для двух значений $T_{00} = 5200$ и 6200 К (кривые 1 и 2 соответственно). Здесь же приведены экспериментальные точки из [13]. Как можно заключить из поведения кривых, отклонение от равновесия сохраняется при давлениях, значительно превышающих 1 атм.

Из вышеизложенного следует, что при экспериментальном определении эффективной энтальпии при высоких энтальпиях торможения и низких давлениях формула $H^* = q_0/G$ может давать результат, завышенный в 2–3 раза.

2. Рассмотрим сопряженную задачу тепло- и массообмена на разрушающейся поверхности фторопласта с учетом неравновесных физико-химических процессов в газовой фазе между компонентами диссоциированного воздуха и продуктами разрушения политетрафторэтилена.

Уравнения неравновесного ламинарного многокомпонентного пограничного слоя на осесимметричном теле без учета эффекта поперечной кривизны имеют вид

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right), \quad \frac{\partial(\rho ur)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho vr)}{\partial y} = 0$$

$$\rho u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial y} = - \frac{\partial V_i}{\partial y} + w_i \quad (2.1)$$

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial x} + \rho v \frac{\partial h}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + u \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 - \frac{\partial}{\partial y} \Sigma h_i V_i$$

$$p = \rho \frac{RT}{M}, \quad h = \Sigma c_i h_i$$

Здесь c_i — массовая концентрация компонент, w_i — массовая скорость образования i -той компоненты, V_i — диффузионный массовый поток.

В дальнейшем будем рассматривать неравновесные течения смеси диссоциированного и частично ионизированного воздуха с продуктами разрушения фторопласта. На основании анализа литературных данных было выбрано 20 основных компонент: O, N, NO, O₂, N₂, C₂F₄, CF₄, CF₃, CF₂, CF, F, F₂, CO, CO₂, C, CN, CF₂O, NO⁺, F⁻, e⁻. Отметим, что учитываемый набор компонент позволяет рассматривать разрушение фторопласта не только в воздухе, но также в произвольных смесях газов, содержащих элементы O, N, C, т. е. проводить расчеты для атмосфер, содержащих смеси газов CO₂ и N₂.

В результате деструкции фторопласта образуется смесь фтороуглеродов, состав которой зависит от давления. Здесь предполагается, что образуется мономер C₂F₄, т. е. газ, поступающий в пограничный слой, состоит из одной компоненты. Каталитическая активность фторопласта относительно рекомбинации атомов мала $k_w < 1$ см/с [13], поэтому на поверхности химические реакции не учитываются. При этих предположениях из баланса массы на фронте разрушения выводятся условия

$$c_{iw}(\rho v)_w + V_{iw} = (\rho v)_w \quad (i = \text{C}_2\text{F}_4) \quad (2.2)$$

$$c_{iw}(\rho v)_w + V_{iw} = 0 \quad (i \neq \text{C}_2\text{F}_4)$$

Используя уравнение баланса энергии на фронте разрушения, получим

$$\lambda_w \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right) = (\rho v)_w (h_w - h_{-\infty}) \quad (2.3)$$

Здесь $(\rho v)_w$ — массовый расход продуктов уноса, поступающих в пограничный слой, h_w — энтальпия газообразования C₂F₄, $h_{-\infty}$ — энтальпия непрогретого (при $T = 300$ К) фторопласта.

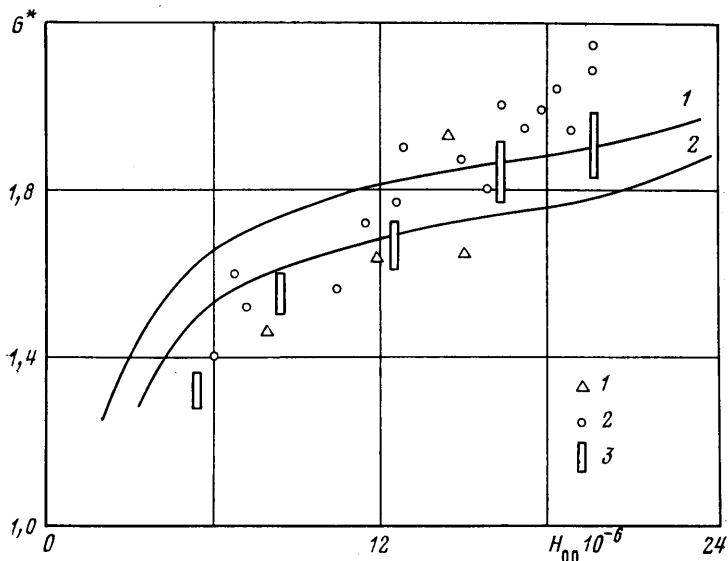
Для определения температуры разрушающейся поверхности необходимо решить задачу о прогреве материала. Краевая задача, описывающая распространение тепла внутри твердой фазы, разрушающейся в результате пиролиза, в стационарной квазиодномерной постановке поставлена и решена в предположении тонкой реакционной зоны и известной кинетики пиролиза полимера в [5]. В результате получается профиль температуры в твердом теле и связь скорости разрушения с температурой поверхности материала:

$$(\rho v)_w^2 = \frac{B \lambda_1 \rho T_w^2 \exp(-E/RT_w) R}{(h_w - h_{-\infty}) E} \quad (2.4)$$

По данным работы [4]: $B = 10^{19}$ с⁻¹, $E = 83$ ккал/моль, $\rho_1 = 2,31$ г/см³, $\lambda_1 = (2,89 + 1,16 \cdot 10^{-2} T) \cdot 10^{-4}$ кал/см·с·град, $h_w - h_{-\infty} = 0,0168 T^2 + 8,72 T + 35 135$ кал/моль.

Уравнения (2.1) — (2.4) вместе с условием прилипания $u = 0$ образуют систему граничных условий на поверхности для уравнений пограничного слоя, из которой определяются c_{iw} , T_w и $G = (\rho v)_w$.

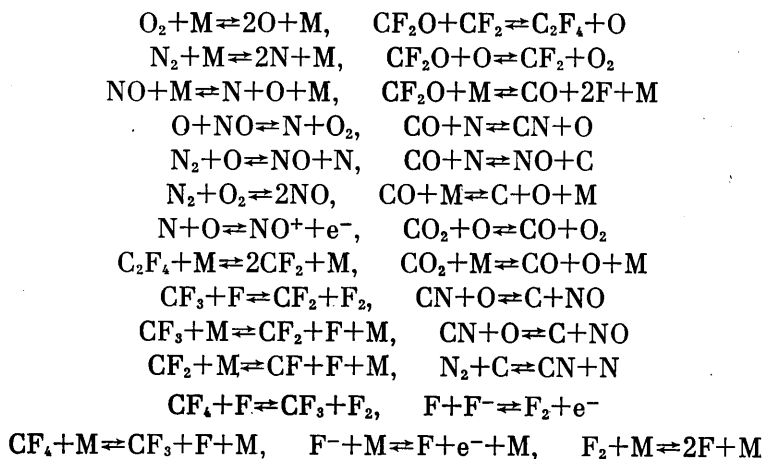
Данные о каталитической активности фторопласта относительно рекомбинации ионов отсутствуют. Однако для многих материалов каталитическая активность относительно рекомбинации ионов много больше, чем относительно рекомбинации атомов [14]. Поэтому вместо условий (2.2) в расчетах концентрации ионов на стенке полагались равными нулю.



Фиг. 2

Граничные условия на внешней границе определяются интегрированием системы уравнений невязкого неравновесного течения вдоль нулевой линии тока при известном распределении давления.

В результате анализа имеющихся (иногда противоречивых) данных по химической кинетике [15, 16] выбрана система, включающая 27 химических реакций:



Здесь М — третья частица.

Концентрация электронов определяется из условия квазинейтральности смеси $x_e = x_1 - x_2$, где x_1 и x_2 — молярные концентрации ионов NO^+ и F^- соответственно.

Для вычисления вязкости смеси использовалась формула Манна [17]. Коэффициенты вязкости компонент брались из таблиц [18]. В расчетах число Прандтля полагалось постоянным и равным 0,72. Диффузионные массовые потоки определялись приближенно по формулам Уилке [19]. Коэффициенты бинарной диффузии находились по формулам работы [17]. Интегралы столкновений представлялись в виде степенной зависимости от температуры. При вычислении энтальпии и удельных теплоемкостей компонент использовались таблицы [20].

Система уравнений (2.1) с граничными условиями обезразмеривается и приводится к новым независимым переменным подобия.

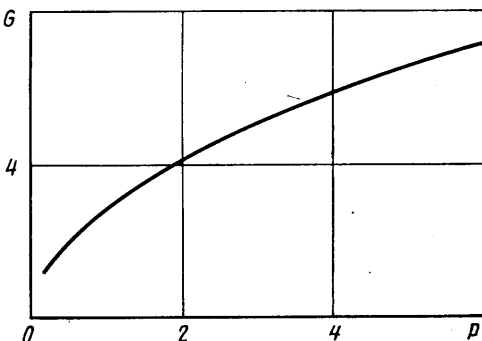
Для численного решения полученной безразмерной системы уравнений применяется метод прогонки с использованием линеаризации уравнений методом Ньютона. Поскольку величина уноса массы и теплового потока к поверхности взаимозависимы, для определения величины уноса, соответствующей тепловому потоку, строился итерационный процесс. Для ускорения сходимости процесса применялся метод хорд.

3. Численные расчеты сформулированной выше задачи проводились в широком диапазоне давлений и энтальпий торможения.

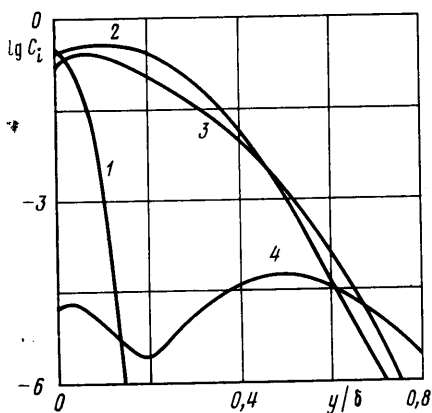
На фиг. 2, заимствованной из [21], показана совокупность экспериментальных данных по разрушению фторопласта (данные 1, 2 соответствуют давлению 1 атм, 3 - 0,1 атм). По оси абсцисс отложена энтальпия торможения потока H_{00} (М·Дж/кг), а по оси ординат - безразмерная скорость уноса $G^* = G / (\alpha / C_p) \rho$. Плоской кривой показаны результаты расчетов по предложенной методике для критической точки сферы (кривая 1 - 1 атм, кривая 2 - 0,1 атм). Как видно, согласие результатов при низких давлениях вполне удовлетворительное.

Отметим, что при сравнении расчетов и экспериментов встречаются существенные трудности, поскольку в экспериментальных работах указывается только диаметр образца, в то время как коэффициент теплообмена зависит от радиуса затупления, реализующегося в процессе обгара.

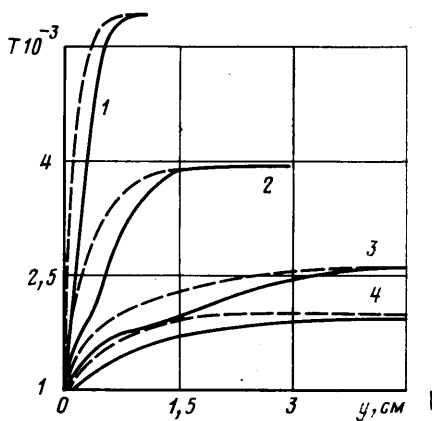
На фиг. 3 представлена зависимость массового уноса от давления для $T_{00} = 5200$ К и $R = 1$ см. Как следует из графика, G меняется пропорционально \sqrt{p} , т. е. безразмерный вдув $G^* = G / (\alpha / C_p) \rho \approx \text{const}$. Величина температуры поверхности T_w при изменении p от 0,2 до 6 атм меняется от $T_w = 1040$ К до $T_w = 1130$ К, т. е. менее чем на 100° .



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

Представляет интерес сравнение и анализ расчетов и экспериментов [9] с точки зрения наличия тех или иных компонент, а также их распределения в пограничном слое. На основании этого можно сделать вывод о правильности выбора учитываемых компонент и о наборе химических реакций.

На фиг. 4 представлены распределения массовых концентраций некоторых нейтральных компонент поперек пограничного слоя в критической точке для $H_{00} = 20$ М·Дж/кг, $R = 1$ м, $p = 0,1$ атм. Видно, что поступающий в пограничный слой тетрафторэтилен C_2F_4 (кривая 1) быстро разлагается на CF_2 (кривая 2), а также окисляется до CF_2O (кривая 3). Кислород почти полностью связан в этом соединении.

В [9] отмечается двойной максимум на кривой распределения циана CN. Как видно из фиг. 4, в расчетах также имеет место двойной максимум (кривая 4).

Следует отметить, что максимальные значения концентраций основных компонент C_2F_4 , CF_2 , CF_2O слабо зависят от давления, а концентрации F, CF, CF_3 , CF_4 , F-увеличиваются более чем на два порядка.

На фиг. 5 сопоставлены результаты расчетов пограничного слоя с учетом (сплошная) и без учета (штриховая) разрушения. Цифрами 1-4 обозначены профили температуры поперек пограничного слоя в критической точке и на боковой поверхности затупленного по сфере конуса в сечениях 0; 0,5; 1; 3,5 калибра вдоль осевой линии.

Анализ результатов расчетов позволяет заключить, что унос массы с поверхности приводит к увеличению толщины пограничного слоя. Профили температуры «оттесняются» от поверхности, температура становится в пристеночном слое ниже по сравнению с соответствующими значениями в чистом воздухе. Это объясняется эффектом вдува и эндотермических химических реакций.

Применительно к задаче о разрушении фторопласта влияние конечной каталитичности поверхности по отношению к реакции рекомбинации атомов азота ослабляется за счет сильного оттесняющего эффекта вдува. Концентрация атомов азота уменьшается в ~ 8 раз. В соответствующее число раз уменьшается и влияние каталитичности. Таким образом, если $T_0 = 6200$ К и $p_0' = 0,2$ атм и $k_w = 0$, тепловой поток к неразрушающейся поверхности отличается от равновесного в $\sim 2,4$ раза, при наличии вдува тепловой поток за счет конечной каталитичности уменьшается всего на 30%. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведенными в [8].

Результаты численных расчетов хорошо аппроксимируются формулой

$$S = \frac{1,28 \cdot 10^{-5} \sqrt{\rho_\infty / R V_\infty^3}}{4,9 \cdot 10^6 + 0,4 V_\infty^2} \quad (3.1)$$

которая справедлива для передней критической точки в диапазоне скоростей $3 \text{ км/с} < V_\infty < 8 \text{ км/с}$.

Входящие в формулу (3.1) величины имеют следующие размерности: ρ_∞ — плотность набегающего потока, кг/м^3 , радиус затупления R , м, V_∞ — скорость набегающего потока, м/с, линейная скорость уноса S , см/с.

Таким образом, предложенная методика позволяет рассчитывать необходимые толщины теплозащитного покрытия, а также проводить исследования состава и состояния пограничного слоя на разрушающейся поверхности фторопласта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адамс. Последние достижения в теории абляции.— Вопросы ракетн. техники, 1960, № 4, с. 16–35.
2. Джон, Рекессо. Характеристики абляции сублимирующих материалов, полученные при помощи нагретого в электрической дуге воздуха.— Вопросы ракетн. техники, 1960, № 4, с. 38–43.
3. Широков Н. Н., Чудецкий Ю. В. Исследование взаимодействия полимеров с высокотемпературным потоком.— В кн.: Тепло- и массоперенос. Т. 2. Минск, 1968, с. 116–123.
4. Юревич Ф. Б., Роллин М. Н. Методика расчета уноса массы тефлона при разрушении его в высокотемпературном газовом потоке.— Инж.-физ. ж., 1971, т. 20, № 1, с. 70–75.
5. Прозорова Э. В., Резников Б. И. Разрушение теплозащитного покрытия из тефлона при гиперзвуковых скоростях полета.— ПМТФ, 1974, № 4, с. 94–100.
6. Steg L. Materials for re-entry heat protection of satellites.— ARS Journal, 1960, v. 30, № 9, p. 815–822.
7. Кемп. Линейная скорость перемещения поверхности аблирующего полимера.— Ракетная техника и космонавтика, 1968, т. 6, № 9, с. 222–224.
8. Marvin J. G., Pape R. B. Laminar convective heating and ablation in the Mars atmosphere.— AIAA Journal, 1967, v. 5, № 2, p. 240–248.
9. Greenberg R. A., Kemp N. H., Wray K. L. Structure of the laminar ablation air-teflon boundary layer.— AIAA Journal, 1974, v. 8, № 4, p. 619–626.

10. Залогин Г. Н. О влиянии неравновесных физико-химических процессов в пограничном слое на разрушение кварцевого стекла. XI Гагаринские чтения. Тез. докл., 1981. М.: Наука, 1983. 256 с. (с. 149-150).
11. Беспалов В. Л., Залогин Г. Н. О разрушении кварцевого стекла в высокоэнтальпийном потоке диссоциированного воздуха. XI Гагаринские чтения. Тез. докл. 1981. М.: Наука, 1983. 256 с. (с. 149).
12. Fay J. A., Riddell F. R. Theory of stagnation point heat transfer in dissociated air. — J. Aeronaut. Sci., 1958, v. 25, № 2, p. 73-85.
13. Поуп. Конвективный теплообмен в критической точке при замороженном течении в пограничном слое. — Ракетная техника и космонавтика, 1968, т. 6, № 4, с. 53-62.
14. Петерс. Теплопередача к поверхности в потоке диссоциирующего азота. — Ракетная техника и космонавтика, 1974, т. 12, № 12, с. 164-165.
15. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозольных реакций. М.: Наука, 1970. 351 с.
16. Хиклен. Химические процессы в газовой фазе при возвращении управляемых снарядов в плотные слои атмосферы. — Ракетная техника и космонавтика, 1967, т. 5, № 1, с. 3-16.
17. Гиршфельдер Дж., Кертисс И., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
18. Svehla R. A. Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures. — NASA Techn. Rep., 1962, № R-132, 120 p.
19. Wilke C. R. Diffusional properties of multicomponent gases. — Chem. Eng. Progress, 1950, v. 46, № 2, p. 95-104.
20. Гурвич Л. В., Хачкурузов Г. А., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 916 с.
21. Полежаев Ю. В., Юревич Ф. Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. 391 с.

Москва

Поступила в редакцию
24.VI.1982