

УДК 533.16

ПАРАДОКС НА СУБЛИМАЦИОННОМ РЕЖИМЕ АБЛЯЦИИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА В ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНОЙ СТРУЕ АЭРОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ

© 2019 г. В. В. Горский^{1,2}, А. А. Дмитриева¹*, А. А. Оленичева^{1,2}

¹АО “ВПК “НПО машиностроения”, г. Реутов, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*E-mail: a.a.dmitrieva@vpk.npotash.ru

Поступила в редакцию 07.02.2018 г.

После доработки 21.03.2018 г.

Принята к публикации 05.06.2018 г.

Рассмотрена особенность абляции углеродного материала на сублимационном режиме, установленная на базе экспериментального определения кинетических констант окисления углерода в струе аэродинамической установки. В этом режиме скорость протекания процесса субликации столь мала, что в первом приближении ею можно пренебречь.

DOI: 10.1134/S0040364419060085

ВВЕДЕНИЕ

Общепринятым считается утверждение о том, что процесс термической абляции углеродного материала является гетерогенным и в первом приближении ограничен учетом процессов окисления и субликации [1]. При этом на основе многочисленных экспериментальных исследований было установлено, что по мере возрастания температуры стенки в парах молекулярного кислорода до некоторых пор наблюдается линейный характер зависимости логарифма скорости окисления от обратной температуры поверхности стенки, обтекаемой окислительным газовым потоком. Под термином “стенка” здесь и ниже понимается поверхность материала, а параметры на этой поверхности обозначаются индексом w .

В этих условиях было также установлено, что скорость окисления углерода пропорциональна квадратному корню из парциального давления молекулярного кислорода на стенке. Естественно, что для установления такой зависимости необходима информация о величине данного давления. При проведении экспериментальных исследований такого рода это давление известно только в том случае, когда оно совпадает с таковым в набегающем газовом потоке.

Для этого необходимо, чтобы убывь окислителя, связанная с протеканием изучаемого процесса, практически не влияла на содержание его на стенке, а окислитель, содержащийся в набегающем потоке, не участвовал на стенке в других химических реакциях помимо гетерогенной реакции окисления углерода.

Поэтому единственным случаем, для которого в эксперименте достаточно точно известно парциальное давление окислителя на стенке, является использование в качестве окислителя в набегающем потоке молекулярного кислорода при достаточно низкой скорости окисления углерода.

Полученные при этом экспериментальные данные можно отнести к разряду фундаментальных, т.е. пригодных для установления математического описания данного процесса, включая определение его эффективных кинетических констант.

Такая работа в свое время была проведена, и было установлено, что массовая скорость окисления (в $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{с})$) углерода в парах молекулярного кислорода описывается степенным законом Аррениуса [1]

$$G_{\text{Ox}} = 10^{5 \pm 2} \sqrt{p_{\text{O}_2, w}} \exp\left(-\frac{E_w}{R_{\text{un}} T_w}\right). \quad (1)$$

Здесь T – температура, К; p_i – парциальное давление i -го вещества, Па; E_w – энергия активации, отношение которой к универсальной газовой константе R_{un} равно примерно 20000 К.

При этом трактовка исследуемого явления, основанная на гипотезе о том, что скорость окисления углерода пропорциональна произведению плотности заселенности стенки хемосорбированным кислородом на вероятность участия его в химической реакции, не представляется физически противоречивой.

Естественно, для того чтобы воспользоваться уравнением (1), нужно добавить к нему балансо-

вые и термодинамические соотношения, необходимые для расчета химического состава газовой смеси на стенке.

Однако существует серьезная причина, препятствующая расчету скорости окисления углерода с использованием уравнения (1), обусловленная тем, что при достаточно больших скоростях абляции материала его окисление происходит в парах атомарного кислорода. Так, в частности, обстоит дело в диффузионном и сублимационном режимах абляции углеродного материала [2], которые и являются предметом настоящего исследования.

Если приведенная выше физическая трактовка процесса окисления углерода молекулярным кислородом не является физически противоречивой, то представляется обоснованным использование для описания процесса гетерогенного окисления углерода атомарным кислородом уравнения вида

$$G_{Ox} = K_w p_{O,w}^n \exp\left(-\frac{E_w}{R_{un} T_w}\right). \quad (2)$$

Здесь K_w – предэкспоненциальный множитель, кг/(м² с Паⁿ).

Тогда, дополнив это уравнение необходимыми балансовыми и термодинамическими соотношениями, а также уравнением для расчета скорости сублимации углерода и проведя абляционные эксперименты в высокоэнтальпийной газовой струе, для которой выполнены необходимые калориметрические исследования, путем решения обратной задачи можно определить кинетические коэффициенты K_w , n , E_w , входящие в уравнение (2).

Такая работа была проведена применительно к абляционным экспериментам, выполненным в высокоэнтальпийных воздушных струях электродуговой установки ТТ-1 ФГУП ЦНИИмаш [3]. Методики определения кинетических констант, входящих в уравнение (2), опубликованы в работах [4, 5], в которых для расчета скорости сублимации углерода использовалось уравнение Ленгмюра–Кнудсена [6] в виде, предложенном Н.А. Анфимовым [7]:

$$G_{Sub} = \sum_{i=1}^3 \zeta_{Ci} \left[p_{Ci}^{\oplus}(T_w) - p_{Ci,w} \right] / \sqrt{2\pi R_{Ci} T_w}. \quad (3)$$

Здесь p_i^{\oplus} , R_i , ζ_i – давление насыщенного пара и газовая постоянная i -го вещества, кг/(Дж К), а также коэффициент аккомодации стенки по отношению к соударяющимся с ней частицам этого вещества.

При этом использовались те же значения коэффициентов аккомодации, что и в работе [4], а именно

$$\zeta_C = 0.3, \quad \zeta_{C_2} = 0.5, \quad \zeta_{C_3} = 0.1.$$

В этой связи необходимо отметить:

– несмотря на различие в методиках решения задачи, используемых в работах [4, 5], значения найденных кинетических констант различаются незначительно;

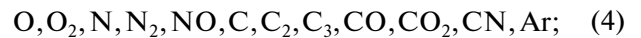
– существуют и другие подходы к описанию процесса сублимации [8, 9].

Ниже приводится анализ основных закономерностей протекания абляции углерода на сублимационном режиме, которые наблюдаются при установленной в этих работах кинетике его окисления атомарным кислородом.

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Приведенные ниже результаты получены с использованием следующих допущений:

– химический состав газовой смеси в пограничном слое ограничен набором компонент



– химический состав газового потока, натекающего на стенку, ограничен набором химических элементов



– стенка является абсолютно каталитичной;

– интенсивность массопереноса в пограничном слое описывается в рамках аналогии между процессами теплообмена;

– эффект блокировки теплообмена вдувом продуктов абляции материала в пограничный слой рассматривается в линейном приближении.

Тогда система уравнений, описывающая процесс абляции углеродного материала и включающая в себя константы равновесия химических реакций образования молекулярных веществ из атомов, балансы масс химических элементов и уравнений для расчета скорости абляции материала, записывается в форме [1, 2]:

$$\begin{aligned} p_{O,w}^2 / p_{O_2,w} &= k_{eq,O_2}(T_w), \\ p_{N,w} p_{O,w} / p_{NO,w} &= k_{eq,NO}(T_w), \\ p_{N,w}^2 / p_{N_2,w} &= k_{eq,N_2}(T_w), \\ p_{C,w} p_{O,w} / p_{CO,w} &= k_{eq,CO}(T_w), \\ p_{C,w}^2 / p_{C_2,w} &= k_{eq,C_2}(T_w), \\ p_{C,w} p_{O,w}^2 / p_{CO_2,w} &= k_{eq,CO_2}(T_w), \\ p_{C,w}^3 / p_{C_3,w} &= k_{eq,C_3}(T_w), \\ p_{C,w} p_{N,w} / p_{CN,w} &= k_{eq,CN}(T_w), \\ z_{O,w} + 2z_{O_2,w} + z_{NO,w} + z_{CO,w} + 2z_{CO_2,w} &= \\ &= A_h \Theta_{O,out} / [M_O (A_h + G_{Abl})], \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 z_{N,w} + 2z_{N_2,w} + z_{NO,w} + z_{CN,w} &= \\
 &= A_h \Theta_{N,out} / [M_N (A_h + G_{Abl})], \\
 z_{C,w} + 2z_{C_2,w} + 3z_{C_3,w} + z_{CO,w} + z_{CO_2,w} + z_{CN,w} &= \quad (7) \\
 &= G_{Abl} / [M_C (A_h + G_{Abl})], \\
 z_{i,w} &= p_{i,w} / (p_s M), \\
 \sum_i z_{i,w} M_i &= 1, \quad M = 1 / \sum_i z_{i,w}, \\
 A_h &= A_{h,im} - \gamma G_{Abl}, \quad G_{Abl} = G_{Ox} + G_{Sub}.
 \end{aligned}$$

Здесь $k_{eq,i}$ – константа равновесия химической реакции образования i -го молекулярного вещества из атомов, значения которой в широком интервале изменения температуры приведены в работе [10]; M_i , M – молекулярные массы i -го вещества и газовой смеси, кг/кмоль; z_i – отношение массовой концентрации i -го вещества к его молекулярной массе; p_s – давление торможения газового потока; $\Theta_{j,out}$ – концентрация j -го химического элемента на внешней границе пограничного слоя; A_h , $A_{h,im}$ – коэффициент теплообмена на проницаемой и непроницаемой стенках, кг/(м² с); G_{Abl} , γ – массовая скорость абляции углерода и коэффициент ддува.

Для коэффициента ддува ниже используется значение, равное 0.65, которое определено в работе [2] на базе решения уравнений многокомпонентного пограничного слоя на аблирующей углеродной стенке.

К выписанной системе уравнений естественно добавляются уравнения (2) и (3), предназначенные для расчета отдельных составляющих скорости абляции углерода, а индексы i и j относятся к веществам и химическим элементам из списков (4) и (5).

АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ АБЛЯЦИИ УГЛЕРОДА В СУБЛИМАЦИОННОМ РЕЖИМЕ

Типичный характер зависимости скорости абляции углерода от температуры стенки из работы [2], подтвержденный экспериментально, приведен на рис. 1. Скорость абляции материала G'_{Abl} измеряется в долях от коэффициента теплообмена $A_{h,im}$.

Название последнего высокотемпературного режима объясняется тем, что в данных условиях суммарное давление насыщенного пара чисто углеродных веществ, от которого, согласно уравнению (3), зависит скорость сублимации углерода, соизмеримо с величиной давления p_s .

Возникновение указанных диффузионных “полюк” в законе абляции углерода является следствием возникновения кризисов в балансе массы

кислорода, когда, согласно термодинамическим данным работы [10], единственно значимыми концентрациями кислородсодержащих веществ являются, соответственно, диоксид и оксид углерода. Давление же чисто кислородных веществ подстраивается таким образом, чтобы обеспечить практическое равенство скорости окисления углерода, рассчитанной по уравнениям (1) или (2), и скорости подачи кислорода к стенке за счет диффузионного массопереноса.

В работе [7] было предложено использовать для расчета скорости окисления углерода в сублимационном режиме его абляции уравнение вида

$$G_{Ox} = \frac{M_C}{M_O} (A_{h,im} - \gamma G_{Abl}) \Theta_{O,out}. \quad (8)$$

Это приближенное уравнение получено из балансов (6) и (7) массы кислорода и углерода на стенке в рамках допущения

$$\begin{aligned}
 z_{O,w} = z_{O_2,w} = z_{NO,w} = z_{CO_2,w} = z_{C,w} = \\
 = z_{C_2,w} = z_{C_3,w} = z_{CN,w} = 0.
 \end{aligned}$$

При выполнении условия $G_{Abl} = G_{Ox}$ уравнение (8) превращается в известную формулу для приближенного расчета скорости окисления углерода на второй диффузионной “полке”

$$G_{Ox} = \frac{\Theta_{O,out} A_{h,im}}{\Theta_{O,out} \gamma + M_O / M_C}.$$

В свою очередь, для расчета скорости сублимации углерода в данной работе предложено исключить протекание химических реакций на стенке между продуктами сублимации углерода и остальными компонентами газовой смеси, что приводит

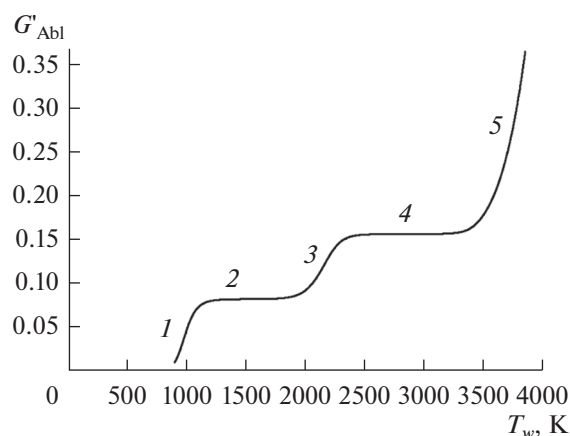


Рис. 1. Типичный характер зависимости скорости абляции углерода от температуры стенки: 1 – первая кинетическая ветвь, 2 – первая диффузионная “полка”, 3 – вторая кинетическая ветвь, 4 – вторая диффузионная “полка”, 5 – сублимационный режим абляции углерода.

к уравнению для расчета скорости сублимации углерода

$$G_{\text{Sub}} = \sum_{i=1}^3 \frac{\zeta_{C_i} [p_{C_i}^{\oplus}(T_w) - p_{C_i,w}]}{\sqrt{2\pi R_{C_i} T_w}} = M_C (A_h + G_{\text{Abl}}) (\zeta_{C,w} + 2\zeta_{C_2,w} + 3\zeta_{C_3,w}). \quad (9)$$

Это приближенное уравнение получено из баланса (7) массы углерода на стенке и уравнения (3) в рамках следующих допущений:

- $\zeta_{CO,w} = \zeta_{CO_2,w} = \zeta_{CN,w} = 0$;
- в числителе правой части уравнения (7)

$$G_{\text{Abl}} = G_{\text{Sub}}.$$

Использование данного приближенного подхода позволяет качественно упростить процедуру решения задачи и исключить из рассмотрения вопрос об экспериментальном определении кинетических констант, входящих в формулу (2). В этой связи в работе [1] отмечается, что реальная физическая картина процесса абляции углерода может существенно отличаться от той, которая получается в рамках использования уравнений (8) и (9). В то же время высказано предположение о том, что это не приведет к существенным ошибкам в определении скорости абляции углерода.

В данной работе не ставилась задача определения суммарных характеристик абляции углерода и степени влияния на них исключения приближенных уравнений (8) и (9), так как результат зависит от целого ряда факторов. Интерес представляет только изменение физической картины данного процесса на сублимационном режиме уноса массы углерода в условиях проведения стендовых экспериментов.

В этой связи необходимо отметить, что методика обработки результатов абляционных экспериментов, использовавшаяся в работе [4], позволила проанализировать весь объем проведенных

экспериментов при давлении p_s торможения воздушного потока, равного ~ 0.3 МПа.

В свою очередь, аналогичная методика из работы [5] позволила проанализировать только часть экспериментов, проведенных при $p_s \sim 0.3$ МПа, а также экспериментальные данные, полученные при $p_s \sim 0.02$ и 0.03 МПа. Так как характер зависимости $G_{\text{Abl}}(T_w)$ в сублимационном режиме уноса массы углерода в первую очередь зависит от величины p_s , то последующий анализ основан на результатах экспериментов, информация о которых указана в таблице.

На рис. 2–4 приводятся зависимости скорости абляции углерода и ее составляющих от температуры стенки. Цифровые обозначения у кривых соответствуют номерам экспериментов, указанных в таблице. Сплошными и пунктирными линиями изображены результаты расчетов, полученные соответственно без использования и с использованием уравнений (8) и (9).

Как следует из анализа представленных результатов, использование сформулированной выше строгой постановки задачи, основанной на описании процесса окисления углерода в форме (2), приводит к существенному изменению физической картины абляции углерода по сравнению с применением уравнений (8) и (9) при сохранении общепринятого характера изменения зависимости $G'_{\text{Abl}}(T_w)$.

Условия проведения экспериментов

№ эксперимента	1	2	3	4
p_s , МПа	0.299	0.287	0.03	0.023
$A_{h, \text{im}}$, кг/(м ² с)	2.41	2.31	0.7737	0.6806

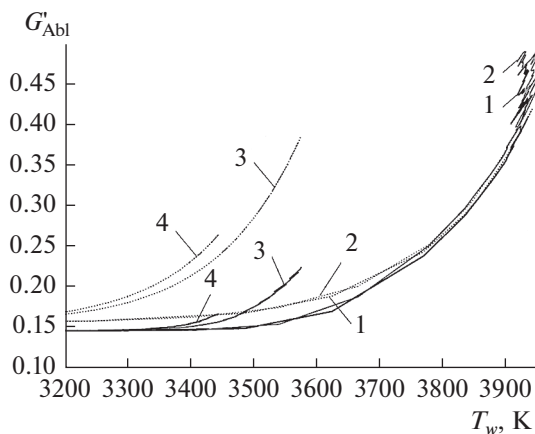


Рис. 2. Зависимость скорости абляции углерода от температуры стенки.

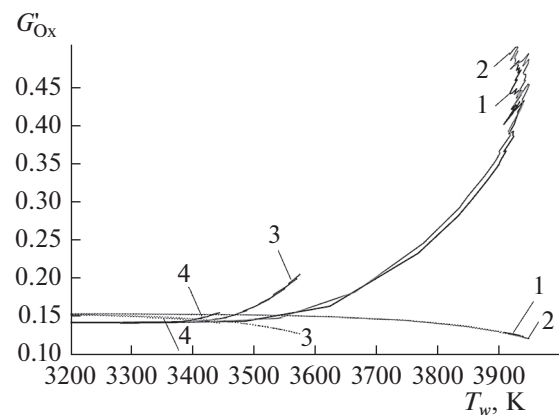


Рис. 3. Зависимость скорости окисления углерода от температуры стенки.

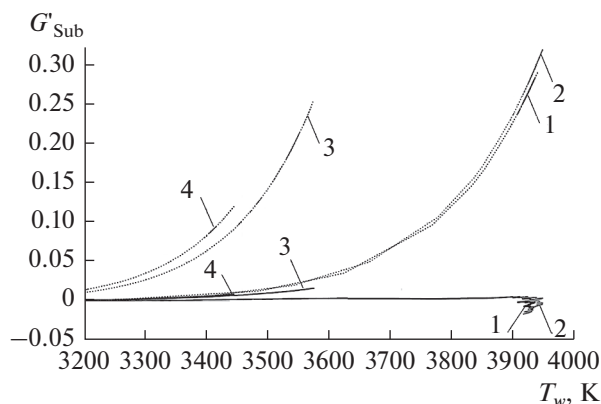


Рис. 4. Зависимость скорости сублимации углерода от температуры стенки.

Так, в рамках работы [5] экстремальное нарастание скорости абляции углерода при высоких температурах является следствием увеличения скорости его сублимации, а скорость окисления углерода, рассчитанная по уравнению (8), уменьшается с ростом скорости сублимации за счет дополнительной блокировки теплообмена продуктами сублимации. И в этих условиях использование термина “сублимационный режим абляции углерода” становится вполне оправданным с физической точки зрения.

Принципиально другая картина наблюдается при использовании уравнения (2) для расчета скорости окисления углерода, когда экстремальное нарастание скорости абляции при высоких температурах происходит вследствие увеличения скорости окисления, а скорость сублимации практически равна нулю. И в этих условиях обоснованность использования указанного выше термина представляется сомнительной, а более логичным с физической точки зрения является использование термина “третья кинетическая ветвь в законе абляции углерода”, впервые введенного в работе [11] при принудительном исключении процесса сублимации углерода из механизма его абляции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проводились следующие расчетно-теоретические исследования:

– анализировался механизм абляции углерода применительно к условиям его испытаний в вы-

сокоэнтальпийных воздушных струях аэродинамической установки;

– рассматривался достаточно широкий диапазон изменения давления торможения газового потока;

– использовались кинетические константы окисления углерода атомарным кислородом, установленные на базе анализа результатов суммарного абляционного эксперимента,

В результате исследований установлен парадокс в сублимационном режиме абляции углерода, который заключается в том, что в данном режиме вклад процесса сублимации углерода в суммарную скорость абляции близок к нулю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. 391 с.
2. Горский В.В. Теоретические основы расчета абляционной тепловой защиты. М.: Научный мир, 2015. 688 с.
3. Анфимов Н.А., Беда Г.А., Даниленко И.П., Золотарев С.Л. Электродуговые газодинамические установки ЦНИИмаша. Схемы и методики испытаний // Космонавтика и ракетостроение. 1994. № 2. С. 33.
4. Горский В.В., Ковальский М.Г., Оленичева А.А. Об определении кинетики окисления углерода атомарным кислородом на базе анализа результатов абляционных экспериментов в струях электродуговых установок // ИФЖ. 2017. Т. 90. № 1. С. 133.
5. Горский В.В., Дмитриева А.А. Определение кинетических констант гетерогенного окисления углерода на сублимационном режиме его абляции по результатам суммарных абляционных экспериментов // Инженерный журн.: наука и инновации. 2017. № 12.
6. Полежаев Ю.В. Сублимация // Физический энциклопедический словарь. Т. 5. М.: Сов. энц., 1966. С. 101.
7. Анфимов Н.А. Горение графита в потоке воздуха при высоких температурах // Изв. АН СССР. ОТН. Механика и машиностроение. 1965. № 5. С. 3.
8. Герасимов Д.Н., Юрин Е.И. Функция распределения атомов по скоростям при испарении жидкости // ТВТ. 2014. Т. 52. № 3. С. 377.
9. Герасимов Д.Н., Юрин Е.И. Параметры, определяющие кинетические процессы на поверхности испарения // ТВТ. 2015. Т. 53. № 4. С. 530.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. / Ред. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А. и др. М.: Наука, 1979. Т. 2. Кн. 2. 341 с.
11. Горский В.В., Полежаев Ю.В. Горение графита в высокотемпературных окислительных газовых потоках // Законы горения / Под ред. Полежаева Ю.В. М.: УНПЦ “Энергомаш”, 2006. С. 303.