

УДК 536.21

## ОБ УНИВЕРСАЛЬНОМ ЗАКОНЕ РАЗЛОЖЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2020 г. В. Ф. Формалев\*

Московский авиационный институт  
(национальный исследовательский университет), Москва, Россия

\*E-mail: Formalev38@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.06.2019 г.

После доработки 19.06.2019 г.

Принята к публикации 22.10.2019 г.

На основе известных (паспортных) значений плотностей и температур начала и окончания разложения связующих теплозащитных композиционных материалов, а также на основе экспоненциального характера разложения (пиролиза) связующих композиционных материалов установлен закон пиролиза связующих с образованием газовой компоненты и пористого коксового остатка, через который пиролизные газы фильтруются и вдуваются в высокотемпературный пограничный слой. Закон носит универсальный характер, пригодный практически для любых теплозащитных композиционных материалов, так как не использует трудно формализуемую химическую кинетику разложения. Использование данного закона разложения существенно упростит математическое моделирование сложных процессов проектирования тепловой защиты скоростных и гиперзвуковых летательных аппаратов. Представлен анализ полученных результатов расчетов.

DOI: 10.31857/S0040364420010056

### ВВЕДЕНИЕ

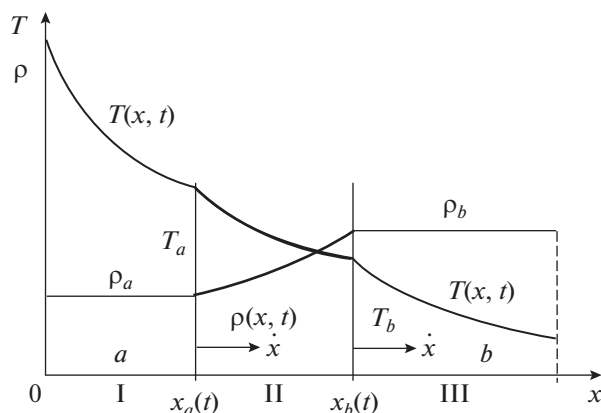
При тепловом проектировании скоростных и гиперзвуковых летательных аппаратов (ЛА) в условиях высокотемпературного аэрогазодинамического нагрева активно используются теплозащитные композиционные материалы (КМ), такие как стеклопластики, углепластики, углерод-углеродные пластики, пластики на основе базальтового волокна и многие другие. Математическое моделирование теплопереноса в таких теплозащитных КМ должно учитывать многие теплофизические и физико-химические процессы, происходящие внутри КМ при высоких температурах, такие как нестационарный прогрев, возникновение и движение в глубь КМ узкой зоны разложения (пиролиза) связующих КМ с образованием пиролизных газов и пористого коксового остатка, фильтрация пиролизных газов через пористый остаток и вдув их в высокотемпературный пограничный слой, возможный унос массы и многие другие. Не менее сложной частью моделирования является определение нестационарных температурных полей в условиях фазовых превращений с учетом трех подвижных границ эндотермических фазовых превращений.

Задачи по определению нестационарных температурных полей в условиях подвижных границ фазовых превращений рассматривались многими

авторами, например в работах [1, 2], в последних публикациях автора [3–7], а также в работах по определению теплопереноса в композиционных теплозащитных материалах [8–12]. Кроме того, теплоперенос (в том числе идентификация характеристик теплопереноса) в теплозащитных КМ рассматривался в работах [13, 14].

Однако основная проблема, с которой сталкиваются проектировщики тепловой защиты, изготовленной из КМ, является определение плотности КМ в узкой зоне пиролиза, изменяющейся от плотности коксового остатка до плотности незагоревшего разложением связующего КМ, а также плотности торможения и давления торможения пиролизных газов в зоне пиролиза. Характеристики в этой зоне названы характеристиками торможения, так как скорость фильтрации здесь практически равна нулю.

Решение проблемы возгонки (пиролиза) связующих КМ на основе химической кинетики представляется нереализуемым для большинства из них, так как различные КМ имеют различный химический состав связующих и при пиролизе образуются различные газовые компоненты — как химически активные, так и нейтральные. Для этих газовых компонентов неизвестны константы скоростей реакций, величины выделения или поглощения теплоты и т.п. Данные характеристики сложно установить для отдельного КМ, тем более



**Рис. 1.** Схема тепломассопереноса в теплозащитном композиционном материале при термическом разложении связующего в зоне  $x_a < x < x_b$ .

невозможно для всех теплозащитных КМ, функционирующих в условиях разложения связующих. Так, например, в работе [11] разложение связующего фенольного стеклопластика смоделировано на основе химической кинетики с характеристиками, изменяющимися в очень широких диапазонах.

Цель настоящей статьи – разработать универсальный закон разложения связующих теплозащитных КМ, пригодный для всех КМ, функционирующих в условиях разложения связующих, путем использования температур и плотностей начала и окончания разложения связующих с определением узкой зоны пиролиза, ограниченной координатами его начала и окончания с определением плотности и давления торможения и дальнейшим использованием давления пиролизных газов в зоне пиролиза для их фильтрации через пористый остаток и тепломассопереноса в нем.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

Пусть для КМ известны температуры  $T_b$  и  $T_a$  и плотности  $\rho_b$ ,  $\rho_a$  начала и окончания пиролиза связующего КМ с образованием пиролизных газов в узкой области  $x \in [x_a, x_b]$  пиролиза и пористого коксового остатка  $x \in [0, x_a]$ , через который пиролизные газы под действием перепада между давлением торможения и давлением наружной атмосферы фильтруются к наружной границе. При этом образуются три зоны с подвижными границами: 1) зона коксового остатка  $x \in [0, x_a]$ ; 2) зона пиролиза  $x \in [x_a, x_b]$ , продвигающая в глубь КМ под действием разности тепловых потоков, подходящих к подвижной границе  $x_a(t)$  и

отходящих от подвижной границы  $x_b(t)$ ; 3) область не затронутого разложением связующего КМ.

При этом в зоне пиролиза наблюдается резкое увеличение плотности КМ от плотности коксового остатка  $\rho_a$  до плотности  $\rho_b$  исходного КМ (причем  $\rho_b > \rho_a$ ), а также резкое уменьшение температуры в этой зоне от  $T_a$  до  $T_b$  (причем  $T_a > T_b$ ) (рис. 1).

Известно [12], что уменьшение плотности связующего КМ, а следовательно, и всего КМ описывается следующим обыкновенным дифференциальным уравнением, по форме совпадающим с уравнением химической кинетики, правда, с учетом движения области пиролиза  $x \in [x_a, x_b]$  со скоростью  $\dot{x}(t)$ :

$$\frac{d\rho(x(t))}{dt} = \rho(x(t)) \frac{E}{RT(x)}, \quad (1)$$

$$x \in [x_a(t), x_b(t)].$$

Здесь  $\rho(x(t))$  – плотность КМ в зоне пиролиза, изменяющаяся за счет возгонки связующего КМ;  $t$  – время;  $E, R$  – энергия активации и газовая постоянная смеси пиролизных газов соответственно;  $T(x)$  – распределение температур в зоне пиролиза.

Предполагается, что в фиксированный момент времени все точки зоны пиролиза  $x \in [x_a, x_b]$ , включая границы  $x_a, x_b$ , движутся в направлении оси  $Ox$  с постоянной скоростью  $\dot{x}(t)$ , при этом скорость определяется из разности тепловых потоков, подходящих к границе  $x_a$  в пористом остатке и отходящих от границы  $x_b$  в незатронутом разложением КМ:

$$\lambda_{\text{eff}} \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x_a} - \lambda_b \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x_b} = \dot{m}(t) Q^*, \quad (2)$$

где массовая скорость движения  $\dot{m}$  равна  $\dot{m} = \rho_b \dot{x}(t)$ , а  $Q^*$  – тепловой эффект эндотермических реакций, происходящих в зоне пиролиза. Предполагается, что распределение температур  $T(x)$ ,  $x \in [x_a, x_b]$  определяется граничными условиями  $T_a, T_b$ , т.е. в каждый фиксированный момент времени оно стационарно и зависит только от  $x$ . В (2)  $\lambda_{\text{eff}}$  – эффективное значение теплопроводности в пористо-газовом коксовом остатке  $\lambda_{\text{eff}} = \Pi \lambda_g + (1 - \Pi) \lambda_{kc}$ , где  $\Pi$  – пористость,  $\lambda_g$  и  $\lambda_{kc}$  – теплопроводности газовой компоненты и коксового остатка соответственно.

Проинтегрируем уравнение (1) и получим, обозначив  $B = E/R$ ,

$$\rho(x(t)) = A \exp\left[\left(\frac{B}{T(x)}\right)t\right], \quad (3)$$

$$x \in [x_a(t), x_b(t)],$$

где  $A$  – постоянная интегрирования, подлежащая определению. Поскольку и параметр  $B$  для большинства связующих КМ неизвестен, его также требуется определить.

Для определения  $A$  и  $B$  используем экспериментальные данные  $T_a, T_b$  и  $\rho_a, \rho_b$ , которые являются паспортными данными каждого теплозащитного КМ:

- 1) при  $x = x_b = t_b \dot{x}$ :  $T(x_b) = T_b$ ;  $\rho(x_b) = \rho_b$ ;
- 2) при  $x = x_a = t_a \dot{x}$ :  $T(x_a) = T_a$ ;  $\rho(x_a) = \rho_a$ .

Подставляя эти данные в (3) сначала для  $x = x_b$ , а затем для  $x = x_a$ , получим систему уравнений для определения  $A$  и  $B$ :

$$\rho_a = A \exp\left[\left(\frac{B}{T_a}\right)t_a\right],$$

$$\rho_b = A \exp\left[\left(\frac{B}{T_b}\right)t_b\right].$$

Отсюда находим

$$B = \ln\left(\frac{\rho_a}{\rho_b}\right)^{T_a T_b / (T_b t_a - T_a t_b)}, \quad (4)$$

$$A = \rho_b \left(\frac{\rho_a}{\rho_b}\right)^{-T_a t_b / (T_b t_a - T_a t_b)}. \quad (5)$$

Подставляя параметры  $B$  и  $A$  из (4), (5) в (3) и используя равенства  $t_a = x_a / \dot{x}(t)$ ,  $t_b = x_b / \dot{x}(t)$ , приходим к соотношению

$$\rho(x(t)) = \rho_b \left(\frac{\rho_a}{\rho_b}\right)^{T_a \left(\frac{T_b}{T(x)} x(t) - x_b\right) / (T_b x_a - T_a x_b)}. \quad (6)$$

Таким образом, формула (6) является искомой зависимостью от переменной  $x(t)$  плотности КМ в зоне пиролиза  $x \in [x_a, x_b]$ .

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР В ЗОНЕ ПИРОЛИЗА

В законе (6) используется распределение температур  $T(x)$  в подвижной зоне пиролиза  $x \in [x_a, x_b]$ . Чтобы найти это распределение, составим дифференциальное уравнение теплопроводности в подвижной зоне пиролиза со скоростью  $\dot{x}(t)$  и с эндотермическим эффектом разложения  $Q^*$  связующего КМ в этой зоне.

Распределение температур в зоне пиролиза примем квазистационарным, т.е. стационарным в каждый момент времени в зоне  $x \in [x_a(t), x_b(t)]$ , определяемым с помощью постоянных граничных условий  $T(x_a) = T_a$ ,  $T(x_b) = T_b$ .

Тогда задача теплопроводности в зоне пиролиза связующих КМ имеет вид

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\rho c_p \dot{x}}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\dot{\rho} Q^*}{\lambda}, \quad x \in [x_a(t), x_b(t)], \quad (7)$$

$$T(x_a) = T_a, \quad x = x_a(t), \quad (8)$$

$$T(x_b) = T_b, \quad x = x_b(t). \quad (9)$$

В зоне пиролиза среднюю скорость изменения плотности  $\dot{\rho}(t)$  можно принять пропорциональной линейной скорости движения  $\dot{x}(t)$ , в таком случае определяемой выражением

$$\dot{\rho}(t) = \frac{\rho_b - \rho_a}{x_b - x_a} \dot{x}(t),$$

в котором  $\dot{x}(t)$  находится из баланса тепловых потоков (2).

Решением задачи (7)–(9) будет функция

$$T(x) = T_b - \frac{\dot{\rho} Q^*}{\rho c_p \dot{x}} (x_b - x) + \left[ (T_a - T_b) + \frac{\dot{\rho} Q^* (x_b - x_a)}{\rho c_p \dot{x}} \right] \times \frac{1 - \exp\left(\frac{\dot{x}}{a}\right)(x_b - x)}{1 - \exp\left(\frac{\dot{x}}{a}\right)(x_b - x_a)}. \quad (10)$$

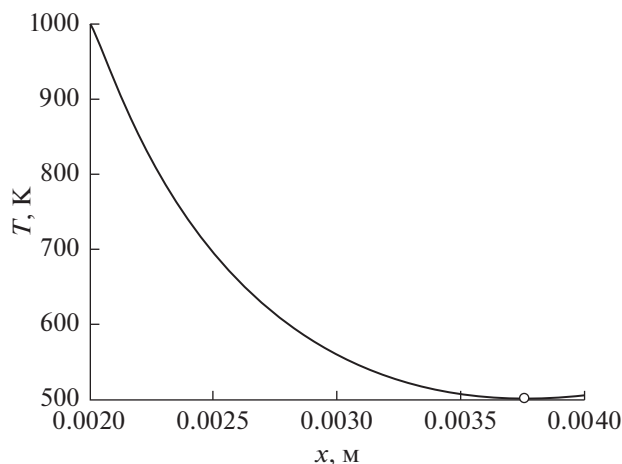
Здесь  $\rho(x)$  – плотность КМ в зоне пиролиза, определяемая соотношением (6), что указывает на взаимосвязь (6) и (10),  $a$  – температуропроводность, где  $a = \lambda / c_p$ .

Таким образом, закон изменения плотности КМ (6) в зоне пиролиза и распределение температур (10) в этой зоне определяют тепломассоперенос в зоне разложения связующих КМ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА

Проанализируем численные результаты по определению тепломассопереноса в зоне пиролиза связующих произвольного теплозащитного материала на основе волокнистых наполнителей и органического связующего, который при температурах 600–1100 К подвергается возгонке с образованием пиролизных газов и пористого коксового остатка. При этом узкая зона пиролиза, ограниченная координатами  $x_a(t) \leq x \leq x_b(t)$ , температурами  $T_a$  и  $T_b$  ( $T_a > T_b$ ), а также плотностями КМ  $\rho_a$  и  $\rho_b$  ( $\rho_a < \rho_b$ ), движется со скоростью  $\dot{x}(t)$ , определяемой из баланса (2).

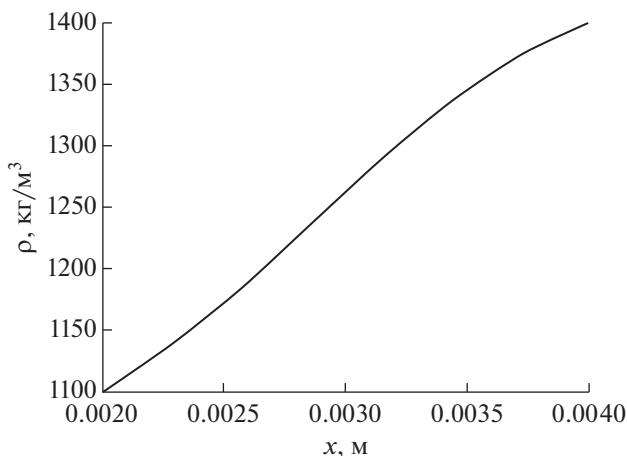
Для исходных данных приняты следующие значения:  $T_a = 1000$  К,  $T_b = 500$  К,  $\rho_a = 1100$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_b = 1400$  кг/м<sup>3</sup>,  $x_b = 0.004$  м,  $x_a = 0.002$  м,  $\dot{x} = 0.00012$  м/с,  $\dot{\rho} = [(\rho_b - \rho_a) / (x_b - x_a)] \dot{x}$  кг/м<sup>3</sup> с;  $Q^* = 800$  Дж/кг,  $a = 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $\lambda = 0.1$  Вт/(м К).



**Рис. 2.** Изменение температуры в зоне разложения связующего теплозащитного композиционного материала при  $T_a = 1000$  К и  $T_b = 500$  К.

На рис. 2 представлено распределение температур в зоне пиролиза на основе (10). Характерным для этого распределения является сильная вогнутость графика, присущая нестационарному температурному полю. В стационарных температурных полях такая вогнутость (большое значение второй производной  $d^2T/dx^2$  положительного знака) объясняется большим значением стокового члена  $\dot{\rho}Q^*/\lambda$  в правой части (7) и наличием конвективного члена (второе слагаемое в левой части (7) отрицательно, поскольку  $dT/dx < 0$ ).

Интересно поведение плотности КМ в зоне пиролиза, представленное на рис. 3 в соответствии с законом (6). Ранее не предполагалось наличия точки перегиба в окрестности середины зо-



**Рис. 3.** Распределение плотности теплозащитного композиционного материала в зоне разложения связующего при  $\rho_a = 1400$  кг/м<sup>3</sup> и  $\rho_b = 1100$ .

ны пиролиза, объясняемое более резким падением температуры (рис. 2) до этой точки и слабым падением температуры после нее. Этим, кстати, можно объяснить линейную аппроксимацию плотности в зоне пиролиза, часто используемую в расчетах, причем линейная зависимость соединяет значения  $\rho_a = \rho(x_a)$  и  $\rho_b = \rho(x_b)$ .

Наличие закона (6) позволяет определить динамику газообразования  $\rho_g(x(t))$ :

$$\rho_g(x) = \rho_b - \rho(x), \quad (11)$$

где  $\rho(x)$  определяется по формуле (6).

На рис. 4 представлено распределение плотности пиролизного газа в зоне пиролиза. Распределение плотности газа  $\rho_g(x)$  зеркально противоположно распределению плотности КМ  $\rho(x)$  в зоне пиролиза в соответствии с (11).

Суммарно плотность газов в зоне пиролиза можно определить как интеграл по переменной  $x$  от выражения (11) в пределах от  $x = x_a$  до  $x = x_b$ :

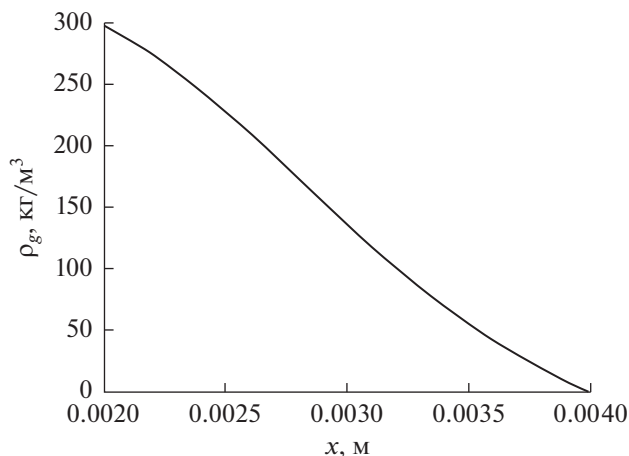
$$\rho_{g0} = \int_{x_a}^{x_b} \rho_g(x) dx,$$

т.е. в данном случае  $\rho_{g0} = 0.284$  кг/м<sup>3</sup>. Эту величину принято называть плотностью торможения, поскольку скорость фильтрации в зоне пиролиза практически равна нулю.

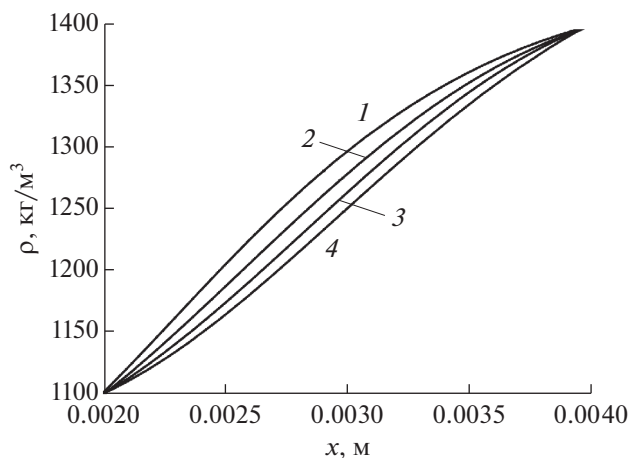
По плотности торможения  $\rho_{g0}$  можно определить давление торможения пиролизных газов из уравнения состояния

$$p_{g0} = \rho_{g0} R \bar{T}, \quad (12)$$

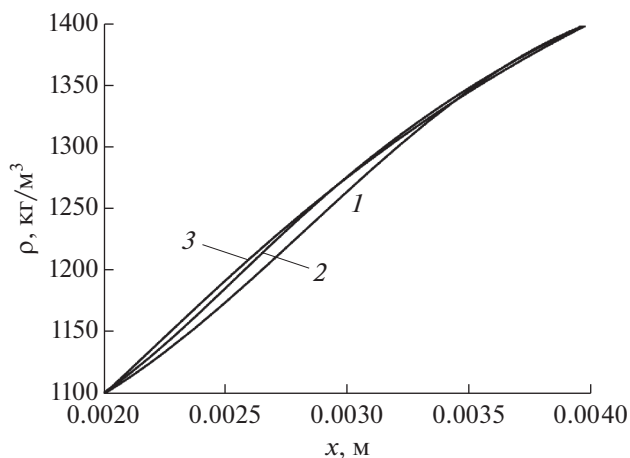
где  $R$  – усредненная газовая постоянная смеси пиролизных газов, а  $\bar{T}$  – усредненная температу-



**Рис. 4.** Распределение плотности пиролизных газов в зоне разложения связующего теплозащитного композиционного материала.



**Рис. 5.** Влияние температуры  $T_a$  окончания разложения связующего теплозащитного композиционного материала на распределение его плотности в зоне пиролиза: 1 – 500 К, 2 – 800, 3 – 1000, 4 – 1200.



**Рис. 6.** Влияние температуры  $T_b$  начала разложения связующего теплозащитного композиционного материала на распределение его плотности в зоне пиролиза: 1 – 500 К, 2 – 700, 3 – 900.

ра в зоне пиролиза. Полученное из (12) давление  $p_{g0}$  добавляется к давлению пиролизных газов в пористо-коксовом остатке ( $x \in [0, x_a]$ ), которое образует поле давлений при фильтрации пиролизных газов под действием перепада давлений в пористо-коксовом остатке и наружного газодинамического давления.

При использовании законов распределения плотности (6) и температур (10) в зоне разложения связующих возникает вопрос о погрешностях в определении плотности КМ внутри зоны пиролиза в зависимости от погрешностей при экспериментальном определении температур начала  $T_b$  и окончания  $T_a$  пиролиза.

На рис. 5 и 6 приведены результаты расчетов абсолютных погрешностей плотности в зоне пиролиза в зависимости от абсолютных погрешностей температуры  $T_a$  (рис. 5) и  $T_b$  (рис. 6). В обоих случаях 30%-ная погрешность в определении  $T_b$  и 25%-ная в определении  $T_a$  приводит примерно к одинаковой абсолютной погрешности в определении плотности КМ внутри зоны пиролиза в ~10%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе известных для каждого теплозащитного композиционного материала температур и плотностей начала и окончания разложения связующих КМ при высоких температурах и дифференциального уравнения химической кинетики сформулирован универсальный закон разложения связующих по определению плотностей КМ и газовой компоненты в зоне разложения связующих КМ.

Закон носит универсальный характер, так как не привязан к конкретному теплозащитному КМ,

а выведен на основе структуры КМ, состоящих из тонковолокнистых наполнителей и органических связующих, подвергаемых возгонке при высоких температурах.

Достоверность закона основана на использовании экспериментальных данных по температурам и плотностям начала и окончания разложения связующих КМ, являющихся паспортными для каждого теплозащитного КМ.

Сгенерированные пиролизные газы в зоне пиролиза фильтруются через пористо-коксовый остаток к наружной границе КМ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10340).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карташов Э.М.* Математические модели теплопроводности с двухфазным запаздыванием // ИФЖ. 2016. Т. 89. № 2. С. 338.
2. *Карташов Э.М.* Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 550 с.
3. *Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л.* О волновом теплопереносе на временах, сравнимых с временем релаксации при интенсивном конвективно-кондуктивном теплообмене // ТВТ. 2018. Т. 56. № 3. С. 412.
4. *Формалев В.Ф., Колесник С.А.* Об обратных граничных задачах по восстановлению тепловых потоков к анизотропным телам с нелинейными характеристиками теплопереноса // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 564.
5. *Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л., Селин И.А.* Тепломассоперенос в теплозащитных композиционных материалах в условиях высокотемпературного нагружения // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 415.

6. *Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л.* Влияние компонентов тензора теплопроводности теплозащитного материала на величину тепловых потоков от газодинамического пограничного слоя // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 66.
7. *Формалев В.Ф., Колесник С.А., Селин И.А., Кузнецова Е.Л.* Оптимальный выбор параметров экранно-вакуумной теплоизоляции космических аппаратов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 1. С. 108.
8. *Zarubin V.S., Kuvyrkin G.N., Savelyeva I.Y.* Two-sided Thermal Resistance Estimates for Heat Transfer Through an Anisotropic Solid of Complex Shape // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 116. P. 833.
9. *Аттетков А.В., Власов П.А., Волков И.К.* Условие существования оптимальной толщины охлаждаемой анизотропной стенки, подверженной локальному тепловому воздействию // ТВТ. 2018. Т. 56. № 3. С. 407.
10. *Аттетков А.В., Волков И.К.* Температурное поле анизотропной охлаждаемой пластины, находящейся под воздействием импульсно-периодического теплового потока с интенсивностью гауссовского типа // Изв. РАН. Энергетика. 2012. № 5. С. 70.
11. *Зинченко В.Н., Гольдин В.Д., Зверев В.Г.* Исследование влияния выбора материалов пассивной тепловой защиты на характеристики сопряженного тепломассообмена при пространственном обтекании затупленных тел // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 815.
12. *Лушина А.Н.* Основы химической термодинамики и кинетики химических процессов. М.: Машиностроение, 1981. 240 с.
13. *Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л.* Нестационарный теплоперенос в пластине с анизотропией общего вида при воздействии импульсных источников теплоты // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 778.
14. *Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л.* Волновой теплоперенос в ортотропном полупространстве под действием нестационарного точечного источника тепловой энергии // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 756.